ZUR KENNTNIS

DER

ALDEHYDREAKTIONEN

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

EINER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT DER UNIVERSITÄT LEIPZIG

VORGELEGT VON

M. P. NEUMANN

AUS ORTELSBURG (OSTPR.).

ACAD. LOND. BAT. BIBL.

LEIPZIG

DRUCK VON OSKAR LEINER.

[1906]

Angenommen von der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion

auf Grund der Gutachten

der Herren Hantzsch und Beckmann.

Leipzig, den 6. August 1906.

Der Procancellar.

Marx.

SEINEM SCHWAGER

ROBERT LUTHER

IN DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

A. Theoretischer Teil 7

B. Experimenteller Teil 17

I. Einwirkung von Halogenwasserstoff auf Aldehyde.

1. Chloral und Chlorwasserstoff 17
2. Chloral und Bromwasserstoff 19
3. Trimethylacetaldehyd und Bromwasserstoff 21
4. Paraldehyd und Metaldehyd und Chlorwasserstoff 22
5. Piperonylakrolein und Halogenwasserstoff 23
6. Cuminaldehyd und Halogenwasserstoff 24
7. Salicylaldehyd und Chlorwasserstoff 24
8. Salicylaldehyd und Bromwasserstoff 26
9. p-Oxybenzaldehyd und Chlorwasserstoff 26
10. Nitrobenzaldehyde und Bromwasserstoff 26

II. Verhalten von Halogenwasserstoff gegen Ameisensäure und Kohlendioxyd.

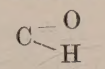
1. Ameisensäure und Chlorwasserstoff 27
2. Ameisensäure und Bromwasserstoff 28
3. Ameisensäure und Jodwasserstoff 29
4. Ameisensäureester und Halogenwasserstoff 29
5. Kohlendioxyd und Chlorwasserstoff 30
6. Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff 33

III. Einwirkung von Dimethylhydroresorcin auf Aldehyde.

1. Akrolein 34
2. Crotonaldehyd 41
3. Monochloracetaldehyd 42
4. Glyoxal 42
5. Ameisensäure 44
6. Salicylaldehyd 47
7. p-Oxybenzaldehyd 49
8. Anisaldehyd 51
9. Dimethylamidobenzaldehyd 52
10. Phtalid 53
11. Diacetyl 53
12. Isatin 54

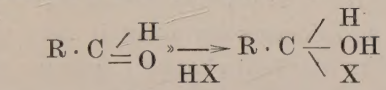
I. Theoretischer Teil.

Die zahlreichen Aldehydreaktionen beruhen teils auf Addition, teils auf Kondensation; entweder es lagern sich die Bestandteile von Säuren und Salzen direkt an das Carbonyl der charakteristischen Gruppe



an oder es erfolgt eine Wasserabspaltung zwischen den Addenden.

Auf Additionsreaktionen beruht die Bildung der seit langem bekannten Verbindungen mit Blausäure, Natriumbisulfit und Ammoniak, welche nach dem Schema:



entstehen.

In neuerer Zeit ist es gelungen, eine Reihe anderer, gleich konstituierter Additionsprodukte der Aldehyde mit Säuren und Salzen aufzufinden.

So haben Raikow und Schtarbanow[1]) die Verbindungen von Aldehyden mit Phosphorsäure als gut kristallisierende Körper isoliert und gefunden, daß sie aus 1 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Phosphorsäure bestehen. Die Additionsfähigkeit beschränkt sich allerdings auf einige aromatische Aldehyde.

Weiter gelang es Rosenheim und Stellmann[2]), Additionsprodukte von Aldehyden mit Antimonpentachlorid darzustellen. Ein Mol. $SbCl_5$ und ein Mol. Aldehyd verbinden sich miteinander: $SbCl_5 \cdot RCOH$.

---

[1]) Chem. Zeit. 25, 1135 (1901).
[2]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 34, 3379 (1901).

Hierher gehören ferner die von Stollé[3]) aufgefundenen Produkte der Addition von Quecksilberchlorid an Benzaldehyd und Toluylaldehyd, die wenig beständig sind und beim Kochen der Lösung vollständig in die Komponenten gespalten werden.

Auch fanden Biltz, Maué und Sieden[4]), daß im Gegensatz zu Phenylhydrazin die Phenylhydrazin - p - sulfosäure mit Aldehyden keine Kondensationsprodukte, sondern ohne Wasseraustritt lockere Additionsprodukte liefert: z. B. $C_6H_5CH(OH)\cdot NHNH\cdot C_6H_4\cdot HSO_3$.

Hoogewerff und van Doorp[5]) haben durch Lösen von Aldehyden (Vanillin, Piperonal) in Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur auch Additionsprodukte mit Schwefelsäure beobachtet und endlich beschreibt Koboseff[6]) kristallisierte Additionsprodukte von Benzaldehyd und Salicylaldehyd mit trichlor- bezw. tribromessigsauren Salzen: $(CCl_3CO_2)_2HK\cdot C_6H_5COH$ und $(CCl_3COO)_2HK\cdot [C_6H_4(OH)COH]_2$.

Eingehend wurden die Halogenwasserstoffadditionsprodukte der Aldehyde von Vorländer[7]) studiert.

Alle diese Additionsprodukte unterscheiden sich von den länger bekannten Bisulfit- und Cyanverbindungen der Aldehyde nur durch die Art ihrer Bildung und Beständigkeit. Bei den Hydrocyaniden und Bisulfiten verläuft die Addition langsam und führt zu beständigen Produkten. Ihre Additionsgeschwindigkeit läßt sich meßbar verfolgen, wie von Petrenko-Kritschenko[8]) gezeigt wurde. Bei den Hydrohaloiden dagegen findet die Addition selbst bei den tiefsten Temperaturen mit unmeßbarer Geschwindigkeit statt und die Produkte sind leicht zersetzlich und zerfallen mit Wasser fast augenblicklich in ihre Komponenten.

Die Verbindungsfähigkeit der Aldehyde mit Halogenwasserstoff ist schon von H. Schiff[9]) beobachtet worden. Aber es war ihm nicht gelungen, eine Verbindung in fester Form zu isolieren. Vorländer hat in Gemeinschaft mit Siebert[10]) eine Reihe von Additionsprodukten

---

[3]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 35, 1590 (1902).
[4]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 35, 2000 (1902).
[5]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 21, 349 (1903).
[6]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 35, 652 (1903).
[7]) Liebig Annal. 341, 15 (1905).
[8]) Liebig Annal. 341, 163 (1905).
[9]) Liebig Annal. 154, 346 (1870).
[10]) Loc. cit.

der Aldehyde mit Halogenwasserstoff, nämlich des Benzaldehyds, Anisaldehyds, des Piperonals, Chlorals und Bromals, darstellen und untersuchen können. Es zeigte sich, daß ein Mol. Aldehyd mit einem Mol. Halogenwasserstoff zu Monohydrohaloid z. B.

$$CCl_3 \cdot C \begin{cases} OH \\ Cl \\ H \end{cases}$$

sich verbindet.

Die Bildung der Monohydrohaloide hat keine untere, aber eine bestimmte obere Temperaturgrenze, bei deren Überschreitung die Verbindungen vollständig unter Dissociation in ihre Komponenten zerfallen.

Der Benzaldehyd oder das Benzaldehydmonobromid geht bei Behandlung mit Bromwasserstoff schon bei Zimmertemperatur unter Wasseraustritt in Benzalbromid über:

$$C_6H_5 \cdot C \begin{cases} O \\ H \end{cases} \xrightarrow[HBr]{} C_6H_5 \cdot C \begin{cases} OH \\ Br \\ H \end{cases}$$

$$C_6H_5 \cdot C \begin{cases} OH \\ Br \\ H \end{cases} \xrightarrow[HBr]{} C_6H_5 \cdot C \begin{cases} Br \\ Br \\ H \end{cases} + H_2O.$$

Diese Reaktion beweist einmal, daß sich der Sauerstoff des Carbonyls mittels Bromwasserstoff durch Brom ersetzen läßt, was bisher nur mit Phosphorpentabromid ausführbar war, sodann ergibt sich daraus, daß sich die Konstitution des Monohydrobromids in einfachster Weise durch die Formel

$$C_6H_5 \cdot C \begin{cases} OH \\ Br \\ H \end{cases}$$

ausdrücken läßt, nach welcher die Bildung des Benzalbromids mit Bromwasserstoff ohne weiteres verständlich ist:

$$C_6H_5 \cdot C \begin{cases} \boxed{OHH} \\ Br \\ H \end{cases} Br \quad ;$$

dagegen würde das Monohydrobromid nach der von von Baeyer aufgestellten „Oxoniumsalz"-Formel die folgende Konstitution haben:

$$C_6H_5 \cdot C \begin{cases} O < H \\ H \end{cases} Br$$

und mit überschüssigem Bromwasserstoff kein Benzalbromid bilden können.

Ich habe nun versucht, auch bei anderen Aldehyden den Carbonylsauerstoff durch die Einwirkung von Halogenwasserstoff mit Halogen zu ersetzen.

Beim Chloral, das ich zur Überführung in das entsprechende Pentachloräthan $CCl_3 \cdot CHCl_2$ mit Halogenwasserstoff behandelte, bleibt die Reaktion sowohl bei tiefen Temperaturen, als auch in der Wärme bei den Monohydrohaloiden stehen; andere aliphatische Aldehyde, wie der Trimethylacetaldehyd, werden durch überschüssigen Halogenwasserstoff braun gefärbt und verharzt. Aromatische Aldehyde, wie Salizylaldehyd, p-Oxybenzaldehyd, Cuminaldehyd und die drei isomeren Nitrobenzaldehyde ließen sich in die entsprechenden Bromide nicht überführen. Bei tiefen Temperaturen nehmen einige aromatische Aldehyde, Anisaldehyd, Piperonal und p-Oxybenzaldehyd mehr als ein Molekul Halogenwasserstoff auf. Da Chloral diese Fähigkeit nicht zeigt, wie ich mit Sicherheit nachweisen konnte, so beruht die Aufnahme dieser größeren Menge Halogenwasserstoff offenbar auf der Anwesenheit des aromatischen Restes. Bemerkenswert ist, daß durch Nitrierung des Benzaldehydes die Aufnahmefähigkeit für Halogenwasserstoff außerordentlich vermindert wird; o-Nitrobenzaldehyd nimmt bei —15° kaum ein halbes Molekul Bromwasserstoff auf.

Piperonylakrolein $(CH_2O_2)C_6H_3CH : CH \cdot CHO$ habe ich auf sein Verhalten gegen Halogenwasserstoff geprüft, um eine verschiedene Funktion von Carbonyl und Kohlenstoffdoppelbindung aufzufinden. Der Aldehyd gibt gefärbte Additionsprodukte von schwankender Zusammensetzung.

Die Ameisensäure gehört nach ihrem Verhalten zu Silberlösung gleichfalls zu den Aldehyden. Ich habe versucht, durch Einwirkung von Halogenwasserstoff bei tiefen Temperaturen zu einer Verbindung

$$H \cdot C \begin{cases} Cl \\ Cl \\ OH \end{cases}$$

zu gelangen. Es stellte sich jedoch heraus, daß die wasserfreie Ameisensäure durch Sättigen mit Brom- und Jodwasserstoffgas schon bei gewöhnlicher Temperatur in Kohlenoxyd und Wasser aufgespalten wird. Diese Erscheinung wäre an und für sich nicht

bemerkenswert, da ja bekannt ist, daß konzentrierte Schwefelsäure, wenigstens in der Wärme, und Phosphorpentoxyd bei Ausschluß von Wasser, wie ich fand, dieselbe Wirkung hervorrufen. Eigentümlich ist jedoch die Tatsache, daß Chlorwasserstoff die gleiche Spaltung der Ameisensäure nicht bewirkt. Da Chlor- und Bromwasserstoff als Säuren, im besonderen hinsichtlich der elektrolytischen Leitfähigkeit weitgehende Übereinstimmung zeigen, so ist augenscheinlich, daß die Ameisensäure nicht durch Wasserstoffionen, sonderndurch die spezifisch verschiedenen, ganzen Halogenwasserstoffmoleküle zersetzt wird.

Auch die Ameisensäureester habe ich bezüglich ihrer Aufnahmefähigkeit für Halogenwasserstoff geprüft. Es ergab sich, daß die Addition von der Temperatur abhängig ist; doch ließen sich Additionsprodukte in molekularen Verhältnissen nicht nachweisen.

Verbindungen von Essigsäure und Essigsäureestern mit Halogenwasserstoff hat Hell[11]) vor mehreren Jahren analysiert.

Bei Versuchen mit Schwefeldioxyd und festem Kohlendioxyd fand ich, daß diese Verbindungen sich bei tiefer Temperatur nicht mit Halogenwasserstoff zu charakteristischen Verbindungen vereinigen. Hier und in vielen anderen Fällen[12]) beobachtet man L ö s u n g e n , deren Bildung offenbar auch auf einer chemischen Verbindung beruht, deren Zusammensetzung aber unbestimmt ist.

———

Von den Aldehydreaktionen, welche durch Kondensation unter Wasseraustritt nach dem Schema:

$$R \cdot C \begin{matrix} \diagup H \\ = O \\ \diagdown \end{matrix} \xrightarrow[2HX]{} R \cdot C \begin{matrix} \diagup X \\ = X \\ \diagdown H \end{matrix} + H_2O$$

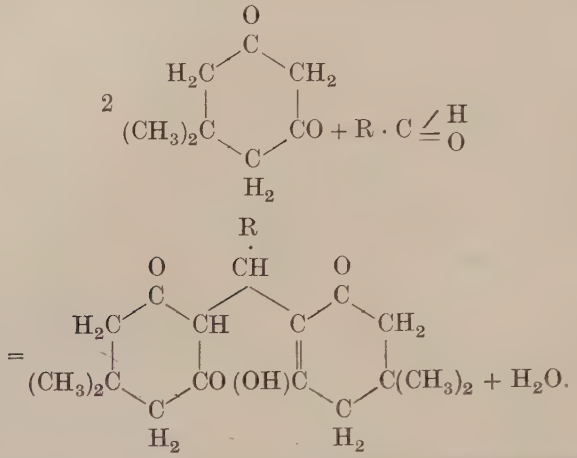
verlaufen, habe ich die Reaktion der Aldehyde mit Dimethylhydroresorcin[13]) untersucht. Die Kondensation mit Dimethylhydroresorcin, welches als Aldehydreagens noch wenig bekannt ist, darf der zwischen Benzaldehyd und Bromwasserstoff stattfindenden Wasserabspaltung an die Seite gestellt werden. Ein Molekul Aldehyd

[11]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 12, 727 (1879).

[12]) Vergl. das Verhalten von Benzol zu Chlorwasserstoff, Vorländer und Siebert, Liebig Annal. 341, 30 (1905).

[13]) Vorländer, Annal. 294, 314 (1897).

verbindet sich mit zwei Molekulen Dimethylhydroresorcin unter Austritt eines Molekuls Wasser:



Die Reaktion verläuft ohne Anwendung eines Kondensationsmittels außerordentlich glatt schon bei Zimmertemperatur in der wässrigen oder alkoholischen Lösung. Gelindes Erwärmen beschleunigt im allgemeinen die Abscheidung des Kondensationsproduktes. Es entstehen gut kristallisierende Verbindungen aus aliphatischen und aromatischen Aldehyden, die Alkylidenbisdimethylhydroresorcine.

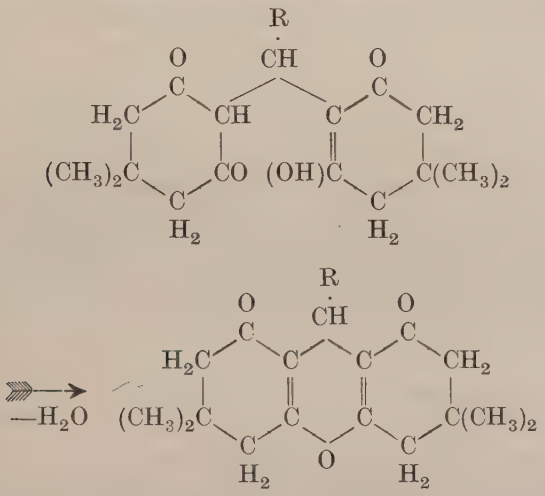
Von den Hydroresorcinen eignet sich das Dimethylhydroresorcin besonders als Aldehydreagens, weil es leicht und in guter Ausbeute aus Mesityloxyd und Malonsäureester dargestellt werden kann und im Gegensatz zum Hydroresorcin selbst auch bei langem Aufbewahren vollständig unverändert bleibt. Es ist ferner im Gegensatz zu den übrigen Hydroresorcinen gegen Säuren und Alkalien beständig, eine Eigenschaft, die sich auch den Alkylidenderivaten mitteilt.

Die Alkylidenbisdimethylhydroresorcine sind Säuren; sie kennzeichnen sich durch ihre Löslichkeit in Soda und die Färbungen, die ihre alkoholischen Lösungen als Ketoenole mit Eisenchlorid hervorrufen. Ihre Schmelzpunkte sind oft nicht ganz scharf, da die Verbindungen beim Erhitzen teilweise in die Anhydride übergehen.

Die Umwandlung in die Anhydride vollzieht sich mit verschiedener Leichtigkeit bei Behandlung der Säuren mit wasserentziehenden Mitteln. Während einige Kondensationsprodukte schon bei

fortgesetztem Kochen mit Alkohol oder Schwefelsäure und Alkohol in die Anhydride übergehen, wie die Acet-Propion- und Benzaldehydverbindungen, erfolgt bei anderen dieser Übergang erst durch Erhitzen mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid. Auch durch Einwirkung von Dimethylhydroresorcin auf den Aldehyd bei Gegenwart von Eisessig oder auch von verdünnten Mineralsäuren gelangt man direkt zu dem Anhydrid.

Die Anhydrisierung erfolgt am Ketoenol-Hydroxyl:



Von den Säureverbindungen unterscheiden sich die Anhydride durch ihre Unlöslichkeit in Soda und ihr indifferentes Verhalten gegen Eisenchlorid. Ihre Schmelzpunkte liegen teils höher, teils tiefer als die der Säureverbindungen.

Vor anderen bisher bekannten Aldehydreagenten hat das Dimethylhydroresorcin den Vorzug, daß es mit Ketonen keine Kondensationsprodukte liefert. Aceton, Methylaethylketon, Mesityloxyd, Cyclopentanon, Methylcyclohexenon, Acetylaceton, Acetylpropionyl, Acetophenon, Benzil wurden von Volkholz[14]) auf ihr Verhalten gegen Dimethylhydroresorcin mit negativem Resultat geprüft.

Diese Eigenschaft muß als außerordentlich wichtig für das Dimethylhydroresorcin als Aldehydreagens bezeichnet werden, da nur eine geringe Zahl von Reaktionen, die das Carbonyl auszeichnen,

[14]) Dissert. Halle (Saale).

den Aldehyden allein eigentümlich ist. So bezeichnen Angeli und Angelico[15]) die Nitrohydroxylaminsäure und andere Nitroxyl abgebende Substanzen als einzige Reaktive, die gestatten, Aldehyde von Ketonen zu scheiden, da nur erstere mit dem Nitroxyl zu Hydroxamsäuren zusammenzutreten vermögen:

$$R \cdot COH + NOH = R \cdot C{<}^{NOH}_{OH}$$

Es ist jedoch bekannt, daß die bei der Spaltung der Nitrohydroxylaminsäure auftretende salpetrige Säure sehr häufig störend auf den Reaktionsverlauf einwirkt und obschon Piloty in der Benzsulfhydroxamsäure eine Verbesserung der Methode geschaffen hat, verdient das relativ leicht darstellbare und vor allem unbegrenzt haltbare Dimethylhydroresorcin vor der Benzsulfhydroxamsäure jedesfalls den Vorzug. Für den Identitätsnachweis eines Aldehyds genügt häufig schon die Feststellung des Schmelzpunktes der Säureverbindung des Aldehyds mit Dimethylhydroresorcin: aber auch wenn die Schmelzpunkte verschiedener Verbindungen für die Charakterisierung des Aldehyds zu nahe zusammenliegen, hat man in der leicht ausführbaren Umwandlung der Säure in das Anhydrid ein weiteres sicheres Kennzeichen für die Identität des zu bestimmenden Aldehydes.

Von den Alkylidenbisdimethylhydroresorcinen sind nun von Kalkow, Strauß, Ihle und Volkholz[16]) eine Anzahl der den gebräuchlichsten Aldehyden entsprechenden Verbindungen dargestellt und beschrieben worden.

Ich habe im besonderen das Verhalten des Dimethylhydroresorcins zu den ungesättigten Aldehyden, wie Akrolein und Crotonaldehyd, und zu einigen den Aldehyden nahestehenden Carbonyl haltigen Verbindungen geprüft. Mit der Identifizierung des Akroleins und der bei dessen Darstellung sich bildenden Verunreinigungsprodukte aldehydischer Natur haben sich kürzlich Lockemann und Liesche[17]) beschäftigt. Auch diese Autoren weisen auf die Schwierigkeit hin, die der Darstellung gut charakterisierter, kristallinischer Derivate des Akroleins entgegenstehen. Sie fanden nach mehreren vergeblichen Versuchen in dem Phenylhydrazon von E. Fischer

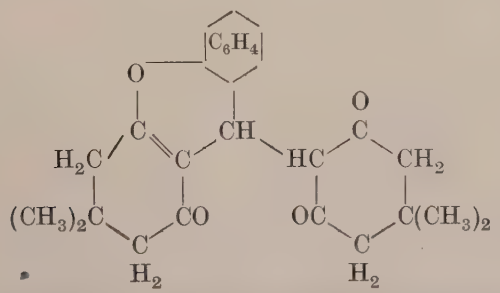
---

[15]) Gaz. chim. ital. 34, I, 50 (1905).
[16]) Dissert. Halle (Saale).
[17]) Journ. f. prakt. Chem. (2) 71.

ein zur Charakterisierung des Aldehyds geeignetes Produkt. Ich habe mit Hilfe des Dimethylhydroresorcins das Akrolein zu identifizieren gesucht und bestätigt gefunden, daß sich bei der alten, von Redtenbacher angegebenen Methode der Akroleingewinnung aus Glycerin und Kaliumbisulfat keine Acetaldehyd haltigen Fraktionen bilden. Interessant war das Verhalten einer mit Alkohol verdünnten Lösung des Akroleins bei längerer Aufbewahrung. Die Lösung gab mit Dimethylhydroresorcin ein Kondensationsprodukt von niederem Schmelzpunkt und abweichenden Eigenschaften.

Auch die aus frisch destilliertem Akrolein bereitete alkoholische Akroleinlösung enthielt nach dem Aufbewahren einen neuen Aldehyd. Die Konstitution desselben konnte noch nicht einwandfrei aufgeklärt werden. Am wahrscheinlichsten ist die Annahme, daß es sich um den β-Aethoxypropionaldehyd handelt, entstanden durch Anlagerung von Alkohol an die Kohlenstoffdoppelbindung des Akroleins.

Ein bemerkenswertes Verhalten zeigte der Salicylaldehyd beim Vergleich mit dem p-Oxybenzaldehyd. Es ergab sich nämlich, daß der o-Oxybenzaldehyd bei der Kondensation mit Dimethylhydroresorcin keine Säure liefert, sondern aus wässerigen Lösungen als Anhydrid ausfällt, während der p-Oxybenzaldehyd in normaler Weise mit dem Hydroresorcin reagiert. Eine Erklärung hierfür ist wohl in der verschiedenen Stellung des Phenolhydroxyls zu suchen, so daß bei der Orthoverbindung, aber nicht bei der Parastellung des Phenolhydroxyls zwischen Ketoenol- und Phenolhydroxyl Wasser austreten kann:

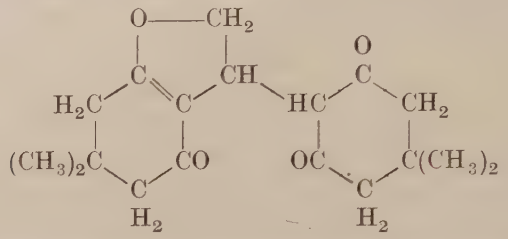


Die Orthoverbindung läßt sich schwerer acetylieren und benzoylieren als die Paraverbindung mit dem freien Hydroxyl.

Eine ähnliche Kondensation beobachtete Volkholz[18]) bei der

[18]) Loc. cit.

Einwirkung von Dimethylhydroresorcin auf den Monochloracetaldehyd. Es bildet sich ein chlorfreies Produkt, was ich bei der Nachprüfung bestätigt fand.



Von den aliphatischen und aromatischen Mono- und Diketonen hat bisher keines sich bei Zimmertemperatur in wässriger Lösung mit Dimethylhydroresorcin verknüpfen lassen. Ich fand, daß Isatin sich beim Erhitzen der Eisessiglösung mit Dimethylhydroresorcin im Wasserbad verbindet.

Auch Diacetyl gab unter diesen Bedingungen ein schön kristallisierendes Kondensationsprodukt.

II. Experimenteller Teil.

I. Einwirkung von Halogenwasserstoff auf Aldehyde.

1. Chloral und Chlorwasserstoff.

Das in der üblichen Weise durch Entwässern von Chloralhydrat mit konzentrierter Schwefelsäure dargestellte Chloral ist nicht ganz rein, enthält vielmehr noch Wasser und Salzsäure. Mit Bikarbonat und Methylorange als Indikator titriert, ergab sich ein Gehalt von 0,33 bis 0,41 % Salzsäure. Den Wassergehalt eines Chlorals erkennt man leicht daran, daß bei der Destillation im kälteren Teil des Kühler sich Kristalle von Hydrat abscheiden.

Ein zu meinen Versuchen brauchbares Chloral, das frei von Wasser und Säure war, habe ich nach der folgenden Methode erhalten: Man schüttelt Chloralhydrat mit der halben Gewichtsmenge reiner konzentrierter Schwefelsäure im Scheidetrichter, trennt die Flüssigkeiten, mischt das Chloral von neuem mit der halben Gewichtsmenge Schwefelsäure und destilliert aus dem Wasserbad ab. Das Destillat wird zur Entfernung der freien Säure etwa eine halbe Stunde lang mit ausgeglühtem Zinkoxyd am Rückflußkühler erwärmt und dann abdestilliert. Das reine, wasserfreie Chloral erstarrt in Kohlensäure-Äthermischung nicht und reagiert nur schwach sauer; mit Bikarbonat titriert wurden nur wenige Tropfen einer zirka $\frac{20}{n}$ Lösung verbraucht.

Das wasserfreie Chloral zeigt beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff bei Zimmertemperatur äußerlich keine Veränderung. Die mit Salzsäure gesättigte Flüssigkeit wurde im verschlossenen Rohr zirka 14 Tage sich selbst überlassen, ohne daß eine Reaktion

beobachtet werden konnte. In Kältemischung gebracht erstarrte sie allmählich zu einem weißen Kristallbrei von Chloralmonohydrochlorid, das sich bei Zimmertemperatur unter Dissociation wieder verflüssigte. In Wasser blieb die Flüssigkeit unter Wärmeentwicklung klar löslich, enthielt demnach unverändertes Chloral und nicht das gesuchte Pentachloräthan.

In Kältemischung bei —15° mit Chlorwasserstoff gesättigt, erstarrt das Chloral in kurzer Zeit zu Monohydrochlorid. Unter häufigem Zerreiben der Kristalle bei möglichst vollständigem Feuchtigkeitsabschluß konnte durch fortgesetztes Überleiten ein weißes, trockenes Pulver erhalten werden. Die Bestimmung des addierten Chlorwasserstoffs geschah in der Weise, daß nach schnellem zwei- bis dreimaligem Umschwenken des Röhrchens zur Entfernung des mechanisch anhaftenden Chlorwasserstoffs das Hydrochlorid in ein gewogenes Wägegläschen mit etwas Wasser geschüttet und nach dem Erkalten gewogen wurde. In der wässrigen, klaren Lösung bestimmte ich die Salzsäure durch Titration mit Bikarbonat und Methylorange als Indikator.

0.6222 g	Substanz	verbrauchten 66,55 ccm	$NaHCO_3$
0.7842 g	„	„ 87.40 „	f = 0.04978
0.7548 g	„	„ 86.50 „	„
0.5054 g	„	„ 52.25 „	„

Entsprechend:		Berechnet für
19.4 %HCl		$CCl_3CHO \cdot HCl$
20.2 „	im Mittel	19.9 %HCl
20.8 „	19.8 %HCl	
18.8 „		

In Kältemischung aus Kohlensäure-Äther von zirka —78° nahm wasserfreies Chloral ebenfalls ein Mol. HCl auf.

0.9367 g S	verbrauchten	80.30 ccm	$NaHCO_3$ f = 0.06978
0.7978 g S	„	64.95 „	„ „

Gefunden:	Berechnet:
21.8 %HCl	19.9 %HCl
20.7 „	

Ich versuchte neben dem addierten Chlorwasserstoff das Chloral titrimetrisch zu bestimmen. In einem Teil der wässrigen Lösung des Reaktionsproduktes titrierte ich mit Bikarbonat die freie Salzsäure,

in einem zweiten Teil mit $\frac{n}{1}$ Natronlauge Chloral und Salzsäure. Die Versuche ergaben jedoch keine übereinstimmenden Werte und erreichten höchstens 95 bis 97% der Einwage, da die Zersetzung des Chlorals mit NaOH nur dann titrimetrisch zu verfolgen ist, wenn man größere Mengen — wenigstens 4 g[19]) — in Anwendung nimmt, was in diesem Falle nicht geschehen konnte.

Da sich gezeigt hatte, daß Chloral bei tiefen Temperaturen nicht mehr als ein Mol. HCl addiert, wurde versucht eine weitere Einwirkung des Chlorwasserstoffs bei hoher Temperatur zu erzwingen. Wasserfreies mit Chlorwasserstoff gesättigtes und im Bombenrohr eingeschmolzenes Chloral erhitzte ich stundenlang bei 100 bezw. 200°. Im Rohr befand sich nach dem Erkalten kein wesentlicher Druck, und die Flüssigkeit blieb unverändert und in Wasser löslich. Auch durch Destillation von Chloral im trockenen Chlorwasserstoffstrom entsteht kein Pentachloräthan.

Kristallisiertes Chloralhydrat verändert sich beim Überleiten von trockenem Chlorwasserstoff nicht.

2. Chloral- und Bromwasserstoff.

Das Chloral wurde im Röhrchen unter Abschluß von Feuchtigkeit bei verschiedenen Temperaturen mit Bromwasserstoff gesättigt.

Bei Zimmertemperatur trat äußerlich keine Veränderung auf; in Kältemischung gebracht erstarrte die gesättigte Flüssigkeit sofort zu einem Kristallbrei von Chloralmonohydrobromid, das auch erhalten wurde, wenn ich in Kältemischung von —15° gekühltes Chloral mit Bromwasserstoff sättigte. Den Gehalt an gebundenem Bromwasserstoff ermittelte ich, wie oben, durch Titration mit Bikarbonat und erhielt folgende Werte:

1.3569 g	S	verbrauchten	87.45 ccm	$NaHCO_3$ f	= 0.06978
0.6703 g	S	„	44.20 „	„	„

Gefunden	% HBr	Berechnet für
36.0%		$CCl_3COH \cdot HBr$
36.8%		35.9% HBr

[19]) Über die Titration des Chlorals vergl. V. Meyer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 6, 600 (1873).

Um zu ermitteln, ob bei —76° die Addition eines zweiten Molekuls Bromwasserstoff stattfindet, habe ich in wasserfreies durch Kohlensäure-Äther-Kältemischung gekühltes Chloral Bromwasserstoff eingeleitet und den über dem entstehenden Kristallbrei befindlichen flüssigen Bromwasserstoff durch Überleiten trockner bei —75° gekühlter Luft abgetrieben, bis der Inhalt des Röhrchens trocken erschien. Die Titration des in Wasser gelösten Pulvers ergab:

0.8193 g S	verbrauchten	91.8	ccm	$NaHCO_3$	f = 0.06978
1.6817 g S	„	125.0	„	„	„
0.3511 g S	„	48.4	„	„	„
1.3495 g S	„	143.1	„	„	„
0.1424 g S	„	12.2	„	„	„

Entsprechend:	Berechnet für
63.33 % HBr	$CCl_3CHO \cdot 2HBr$
42.01 % „	52 % HBr
77.91 % „	
59.93 % „	
48.42 % „	

Die große Differenz der erhaltenen Werte läßt es nicht annehmbar erscheinen, daß der höhere Gehalt an Bromwasserstoff auf eine weitere Addition zurückzuführen ist. Ich habe zur Bestätigung dessen die Abnahme des Bromwasserstoffgehaltes bei längerem Durchleiten von Luft verfolgt und gefunden, daß bis zu dem dem Monohydrobromid entsprechenden Gehalt die Abnahme des Bromwasserstoffs schnell erfolgt, dann aber die Bindung beständiger ist. Zu diesem Zweck habe ich die Substanz in dem Augenblick des Trockenerscheinens untersucht, dann weiter Luft durchgeleitet und nach bestimmten Zeiträumen einen weiteren Teil entnommen und bestimmt.

Es ergab sich folgendes:

		g	$NaHCO_3$ f = 0.06978 ccm	HBr %
von der trocken scheinenden Substanz verbrauchten	I	1.3495	143.1	59.93
	II	0.1424	12.2	48.42
nach $^1/_2$ stündigem weiteren Durchleiten	I	0.2585	17.4	38.0
	II	0.1889	13.3	39.8
nach $1^1/_2$ stündigem weiteren Durchleiten	I	0.7324	44.5	34.3
	II	0.4608	28.3	34.7

Bei niedrigen Temperaturen wird somit auch Bromwasserstoff nur in einfachem molekularen Verhältnis von Chloral unter Bildung des Monohydrobromids addiert.

Wie bei den Chlorwasserstoffversuchen habe ich die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Chloral auch bei hohen Temperaturen verfolgt, aber kein in Wasser unlösliches oder von dem Monohydrobromid verschiedenes Produkt erhalten.

3. Trimethylacetaldehyd und Bromwasserstoff.

Den Trimethylacetaldehyd habe ich nach den Angaben von Butlerow[20]) durch trockene Destillation der Baryumsalze der Trimethylessigsäure und Ameisensäure dargestellt, jedoch nur eine ganz geringe Ausbeute erhalten.

Die Trimethylessigsäure wurde nach einem von Glücksmann[21]) angegebenen, in der nachstehenden Weise modifizierten Verfahren erhalten:

90 g Pinakolin gibt man in drei Portionen zu 3 l Wasser, in dem 120 g Kristallsoda gelöst sind und fügt unter häufigem Rühren feinpulvriges Kaliumpermanganat hinzu, bis die Farbe desselben bestehen bleibt. Nach eintägigem Stehen saugt man vom Mangansuperoxyd ab, reduziert das überschüssige Permanganat mit Wasserstoffsuperoxyd, saugt wieder ab und neutralisiert mit Schwefelsäure. Die vereinigten Lösungen von Trimethylbenztraubensäure werden dann in zwei Hälften mit Chromsäure weiteroxydiert. Zu jeder Hälfte gibt man 45 g Kaliumbichromat und 62 g konzentrierte Schwefelsäure, verdünnt auf 2 l und kocht im Kolben mit absteigendem Kühler bis die Destillate nicht mehr sauer reagieren. Die vereinigten Flüssigkeiten werden zur Darstellung des trimethylessigsauren Baryums mit Baryumhydroxyd übersättigt und das überschüssige Baryum durch Kohlendioxyd abgeschieden. Nach vorsichtigem Abdampfen im luftverdünnten Raum erstarrt die gesättigte Lösung beim Erkalten. Die erhaltene Kristallmasse wurde zerrieben und im Vacuum bei 60° getrocknet; bei zu gewaltsamem Abdampfen der Lösung wird sie unter Abgabe von Trimethylessigsäure basisch. Das trockene Baryumsalz wurde mit der aequi-

[20]) Liebig Annal. 165, 326 (1873).
[21]) Wien. Monatsh. 12, 771 (1891).

molekularen Menge ameisensauren Baryums gemischt und in Portionen von 20 g aus kleinen schwer schmelzbaren Retorten im Eisenfeilbad der trockenen Destillation unterworfen. Die Vorlage kühlte ich in Kohlensäure-Äthermischung. In ihr verdichtete sich ein braunes Öl, das zum größten Teil aus Kohlenwasserstoffen bestand, die beim langsamen Erwärmen auf Zimmertemperatur sich verflüchtigten und angezündet mit rußender Flamme brannten. Zurück blieben 5 g braunes Öl (aus 60 g trimethylessigsauren Baryums) aus denen bei 75°, dem Siedepunkt des Trimethylacetaldehyds, zirka 1 g eines hellgelblich gefärbten Destillates gewonnen wurde. Zur Identifizierung wurde ein kleiner Teil mit Dimethylhydroresorcin auf seine Aldehydnatur geprüft. Es bildeten sich seideglänzende Kristallblättchen eines Kondensationsproduktes vom Schmelzpunkt 132°. Das Semicarbazon schmolz nach dem Abpressen auf Ton unscharf bei 185°.

Die Hauptmenge wurde mit trockenem Bromwasserstoff bei Eistemperatur gesättigt. Die Flüssigkeit färbte sich sofort dunkelbraun bis schwarz und wurde schließlich unter Abscheidung einer dickeren Schicht ölig. Offenbar hatte sich der Aldehyd polymerisiert.

Die Annahme, daß die drei Methyle des Aldehyds diesen vor Verharzung schützen würden, wie die drei Chloratome das Chloral, hat sich somit nicht bestätigt. Auch im übrigen zeigt Trimethylacetaldehyd keine Ähnlichkeit mit Chloral, wie z. B. in seinem Verhalten gegen Wasser.

4. Paraldehyd und Metaldehyd und Chlorwasserstoff.

Der Paraldehyd bleibt auch bei längerem Einleiten von Chlorwasserstoff bei Zimmertemperatur flüssig und färbt sich allmählich gelb; bei —15° gesättigt verändert er sich nicht. Bei —70° wird der erstarrte Aldehyd durch trocknen Chlorwasserstoff teilweise verflüssigt. Das Volum der Flüssigkeit nimmt durch verflüssigten Chlorwasserstoff beträchtlich zu. Es treten also auch hier Lösungserscheinungen auf, wie sie oben erwähnt wurden.

Der Metaldehyd wird beim Einleiten von Chlorwasserstoff bei Zimmertemperatur augenblicklich unter Gelbfärbung verflüssigt. In Kältemischung von Kohlensäure-Äther erweicht der feste Aldehyd zu einem steifen Brei, der sich erst beim allmählichen Erwärmen auf

Zimmertemperatur verflüssigt. Die Chlorwasserstoffbestimmung ergab folgenden Wert:

0.5057 g S verbrauchten 41.55 ccm $Ba(OH)_2$ f = 0.1111 entsprechend 33.3% HCl.

5. Piperonylakrolein und Halogenwasserstoff.

Die Darstellung des Aldehyds geschah nach den Angaben von Ladenburg und Scholz[22]) durch Kondensation von Piperonal und Acetaldehyd. 10 g Piperonal und 15 g frisch destillierten Acetaldehyd mischt man mit 900 ccm Wasser und 10 g 10%iger Natronlauge und läßt das Gemisch bei zirka 50° stehen. Die Flüssigkeit wird dann mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Chlorkalcium entwässert, der Äther abdestilliert und das rückständige gelbe Öl im Vacuum destilliert. Die bei 180 bis 190° übergehenden Teile sammelte ich gesondert. Der zähflüssige Aldehyd erstarrte bald zu gelben Kristallen und schmolz nach dem Abpressen auf Ton und Umkristallisieren aus Alkohol bei 70°. Die Ausbeute betrug nur 5%.

Die fein zerriebenen gelben Kristalle habe ich in der gleichen Weise wie bei den vorigen Versuchen unter Ausschluß von Feuchtigkeit mit trockenem Halogenwasserstoff gesättigt.

Mit Bromwasserstoff färbt sich das Pulver augenblicklich braunrot; an der Luft nimmt es begierig Wasser auf und wird unter Grün- bis Blaufärbung klebrig. In Wasser geschüttet zersetzt es sich sofort zu einer schmutzig hellgrünen Masse, in der nach häufigem Auswaschen Bromwasserstoff nicht mehr nachzuweisen ist; denn nach längerem Kochen mit alkoholischer Natronlauge im Porzellanbecher gab das wässrige Filtrat mit Silbernitrat keine Reaktion.

Die Bestimmung des addierten Bromwasserstoffs ergab folgende Daten:

Bei Zimmertemperatur wurden addiert 10.2%; 13.4%
„ Eiskühlung „ „ 18.3%; 24.4%
Berechnet für 1 Mol. HBr = 31.2%.

Mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt nahm der Aldehyd sofort dunkelgrüne Färbung an und schied in Wasser gebracht die gleiche hellgrüne, amorphe Masse aus, wie das Hydrobromid.

[22]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 27, 2958 (1894).

Addiert waren bei Zimmertemperatur 12.9% HCl. Für 1 Mol. HCl berechnen sich 16.9%.

Aus dem durch Wasser zersetzten Chlorid und Bromid konnte durch zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol wieder das ursprüngliche Piperonylakrolein erhalten werden.

Das Piperonylakrolein verhält sich hiernach gegen Halogenwasserstoff vollkommen anders als das Piperonal, welches nach Vorländer und Siebert bei Zimmertemperatur 1 Mol., bei —75° zwei Molekule HCl bindet.

6. Cuminaldehyd und Halogenwasserstoff.

Beim Sättigen von frisch destilliertem Cuminaldehyd mit trockenem Bromwasserstoff wurde die gelbbraune Flüssigkeit unter zunehmender Braun- bis Schwarzfärbung zunächst zähflüssig, schließlich ganz dick. Ich überließ den mit Bromwasserstoff gesättigten Aldehyd im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit sich selbst. Nach zirka drei Wochen hatte sich am Boden des Rohres Wasser angesammelt. Zur Aufarbeitung des Reaktionsproduktes habe ich die schwarze, zähe Masse zur Entfernung des Bromwasserstoffs mit Wasser gewaschen und dann in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung schüttelte ich zur Entfernung unveränderten Aldehyds dreimal zwölf Stunden lang mit frischer Bisulfitlösung. Die von dem Bisulfit getrennte ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium entwässert, der Äther abdestilliert und das zurückbleibende schwarzbraune Öl im Vacuum zu destillieren versucht. Es resultierte nur ein nicht unzersetzt destillierbarer schwarzer Lack. Cuminalbromid war nicht nachzuweisen.

7. Salicylaldehyd und Chlorwasserstoff.

Salicylaldehyd erstarrt beim Einleiten von Chlorwasserstoff sofort zu einer weißen Masse, die bei weiterem Einleiten unter intensiver Rotfärbung sich verflüssigt, um dann wieder fest zu werden. Nach längerem Stehen im verschlossenen Rohr wird die rote Masse hart und spröde, so daß sie nur durch Zertrümmern des Rohres von dem Glase getrennt werden konnte, und sich nur durch heftigen Schlag und Druck zu einem roten, intensiv nach Chlorwasserstoff riechenden Pulver zerkleinern ließ. Durch Behandeln mit Wasser

entfernte ich den anhaftenden Chlorwasserstoff und versuchte das Reaktionsprodukt in Äther zu lösen. In den Äther ging jedoch nur unveränderter Aldehyd, der durch seine Bisulfitverbindung charakterisiert wurde, und zurück blieb ein rötliches, amorphes Pulver, das sich in allen Lösungsmitteln unlöslich erwies. Auf dem Platinblech erhitzt schmolz es nicht, sondern verbrannte unter Abscheidung harter Kohle. Es enthielt kein Halogen. Mit verdünnter Natronlauge geht die rote Farbe in violett über, mit konzentrierter Alkalilauge wird das Pulver intensiv violett, ohne daß eine merkliche Menge in Lösung geht. Verdünnte Schwefelsäure ruft hellrote, verdünnte und konzentrierte Salzsäure intensiv rote Färbung hervor. Mit konzentrierter Schwefelsäure verbindet sich das Pulver ohne sichtbare Lösung zu einem dunkelbraunroten Additionsprodukt. Da es vollständig aussichtslos erschien, das amorphe Produkt durch Kristallisation zu reinigen, wusch ich bis zur vollständigen Chlorfreiheit aus, trocknete im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz und analysierte das Pulver.

0.1717 g S gaben 0.4643 g CO_2 und 0.0864 g H_2O
0.1589 g S „ 0.4262 g „ „ 0.0756 g „

entsprechend: C 73.75 % H 5.59 %
73.13 % 5.29 %

Es wurde versucht, durch Acetylieren das Produkt in eine lösliche Form überzuführen. Nach längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat erhielt ich ein hellgelbes Pulver, das gleich dem ursprünglichen Körper in allen Lösungsmitteln unlöslich war. Bei der Analyse wurde gefunden:

0.1588 g S gaben 0.4213 g CO_2 und 0.0693 g H_2O
0.2164 g S „ 0.5707 g „ „ 0.0943 g „

entsprechend C 72.35 % H 4.85 %
71.91 % 4.85 %

Das ursprüngliche Produkt wurde dann der Reduktion unterworfen und zwar mit Zink und Natronlauge und Zink und Ammoniak. In beiden Fällen war eine Veränderung nicht wahrzunehmen. Das rote Pulver nahm die durch Alkali hervorgerufene, rotviolette Farbe an, die durch längeres Auswaschen oder durch verdünnte Säure sofort wieder in Rot überging.

Auch ein Versuch, durch Einwirkung konzentrierter, rauchender Schwefelsäure ein Umwandlungsprodukt zu erhalten, führte zu keinem Resultat; das Pulver blieb unverändert.

8. Salicylaldehyd und Bromwasserstoff.

Beim Behandeln mit trockenem Bromwasserstoff zeigte Salicylaldehyd das gleiche Verhalten. Auch hier erhielt ich ein bromwasserstofffreies Reaktionsprodukt, das sich in allen Eigenschaften dem durch Einwirkung von Chlorwasserstoff erhaltenen roten, amorphen Pulver gleich verhielt; auch die Analyse gab übereinstimmende Werte:

0.2170 g S gaben 0.5841 g CO_2 und 0.0974 g H_2O
entsprechend C 73.40 % H 4.98 %.

9. P-Oxybenzaldehyd und Chlorwasserstoff.

Über den fein zerriebenen und im Exsiccator getrockneten Aldehyd leitete ich mehrere Stunden lang bei —15° trockenen Chlorwasserstoff. Das Pulver blieb trocken und änderte die Farbe nicht; es wurde in Wasser geschüttet und der Gehalt an Chlorwasserstoff gewichtsanalytisch ermittelt:

0.2181 g S gaben 0.1841 AgCl
0.2951 g S „ 0.2581 AgCl

entsprechend HCl 21.6 % Berechnet für
22.4 % $C_7H_6O_2 \cdot HCl$ = 23 % HCl

Zinke und Mühlhausen[23]) fanden, daß der p-Oxybenzaldehyd bei 40stündigem Überleiten von Bromwasserstoff nahezu 2 Molekule HBr bindet.

10. Nitrobenzaldehyde und Bromwasserstoff.

Während für den o-Nitrobenzaldehyd eine Addition von einem halben Molekul Bromwasserstoff gefunden wurde, addierten der m- und p-Nitrobenzaldehyd keine nennenswerten Mengen Bromwasserstoff. Beim Überleiten des trockenen Gases färbt sich der getrocknete o-Nitrobenzaldehyd rotbraun. Das trockene Pulver erweicht zunächst zu einer breiigen Masse, wird bei fortgesetztem

[23]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 38, 758 (1905).

Überleiten des HBr aber wieder fest. Das mit Wasser zersetzte und mit $Ba(OH)_2$ titrierte Produkt ergab folgende Werte:

0.6040 g S verbrauchten 12.4 ccm $Ba(OH)_2$ f = 0.1150
0.8620 g S „ 16.9 „ „

entsprechend: 18.9 %HBr Berechnet für:
18.0 % „ $(C_6H_4(NO_2)CHO)\cdot{}_2HBr$ 20.9%

Der getrocknete p-Nitrobenzaldehyd bleibt auch bei stundenlangem Überleiten von getrocknetem Bromwasserstoff unverändert.

Der m-Nitrobenzaldehyd wird unter den gleichen Bedingungen zunächst klebrig, dann wieder trocken. Addiert wurden nur wenige Prozent Bromwasserstoff.

II. Verhalten von Halogenwasserstoff gegen Ameisensäure und Kohlendioxyd.

1. Ameisensäure und Chlorwasserstoff.

Zu meinen Versuchen benutzte ich wasserfreie Ameisensäure von Kahlbaum. Die Titration mit Barytwasser ergab einen Gehalt von 98.2 bezw. 98.4 % HCOOH. Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff veränderte sich die Flüssigkeit nicht, wie auch die in Kältemischung zum Erstarren gebrachte Ameisensäure beim Überleiten von Chlorwasserstoff nicht verändert wurde.

Die Bestimmung des aufgenommenen Chlorwasserstoffs neben der Ameisensäure geschah in der Weise, daß das Halogen in dem einen Teil der aufgefüllten Flüssigkeit mit Silber nach Volhard titriert, in einem anderen Teil die Gesamtsäure mit Barytwasser bestimmt und von dieser die Halogenwasserstoffsäure abgezogen wurde.

Es wurde gefunden:

Bei 17.5°	HCl 5.3 %	HCOOH 92.8 %
	5.5 %	92.1 %
Bei 0°	7.6 %	90.6 %
	7.8 %	89.8 %

Aus den Zahlen ist nur ersichtlich, daß die Aufnahme von Chlorwasserstoff von der Temperatur abhängig ist; eine Bindung in bestimmten molekularen Verhältnissen läßt sich nicht ableiten.

Ich versuchte dann, durch längere Einwirkung des Chlorwasserstoffs bezw. durch Einwirkung bei höherer Temperatur zu einem Reaktionsprodukt zu gelangen.

Die gesättigte Säure ließ ich im zugeschmolzenen Rohr etwa drei Wochen stehen, ohne eine Reaktion beobachten zu können; auch im geschlossenen Rohr auf 110° C erhitzt, blieb die Flüssigkeit klar löslich; im Rohr war nach dem Erkalten ein wesentlicher Druck nicht zu beobachten.

2. Ameisensäure und Bromwasserstoff.

In gleicher Weise wiederholte ich die Versuche mit Bromwasserstoff. Die Ameisensäure zeigte bei Zimmertemperatur wie in Kältemischung das gleiche Verhalten und hatte folgende Mengen Bromwasserstoff addiert:

Bei 17.5°	HBr 19.9 %	HCOOH —
	21.9 %	—
Bei 0°	29.1 %	69.7 %
	26.6 %	72.1 %

Für $(HCOOH)_4 \cdot HBr$ berechnet sich ein Gehalt von 30.3 %. Wesentlich anders verhielt sich jedoch die Säure bei längerer Einwirkung von Bromwasserstoff, wie auch bei dessen Einwirkung bei höherer Temperatur im geschlossenen Rohr. Die bei 0 mit Bromwasserstoff gesättigte Flüssigkeit blieb im verschlossenen Rohr bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach etwa drei Wochen wurde das Rohr durch inneren Druck zertrümmert. Bei Wiederholung der Versuche zeigte sich, daß schon nach einigen Stunden, immer aber nach ein bis zwei Tagen eine Reaktion eintrat, erkenntlich an dem kontinuierlichen Aufsteigen kleiner Gasblasen; bei weiterem Stehen wurde das Rohr jedesmal zersprengt. Es gelang mir nach viertägigem Stehenlassen ein Rohr mit feiner Kapillare so zu öffnen, daß ich das entweichende Gas auffangen und messen konnte. Aus 18 g mit Bromwasserstoff gesättigter Säure waren 640 ccm Gas entwickelt, das in der Hempelschen Bürette als Kohlenoxyd identifiziert wurde. Kohlensäure hatte sich nicht gebildet.

Es läßt sich somit zeigen, daß die wasserfreie Ameisensäure schon in der Kälte durch trockenen Bromwasserstoff in Kohlenoxyd und Wasser gespalten wird, eine Reaktion, welche bei den Versuchen mit Chlorwasserstoff in keinem Falle eintrat.

Erklärlich ist es, daß beim Erhitzen der mit Bromwasserstoff gesättigten Ameisensäure im geschlossenen Rohr auf 100° von etwa

12 Rohren nur eines unzertrümmert blieb und das Reaktionsprodukt aufgearbeitet werden konnte. Ich erhielt durch Destillation der erhaltenen Flüssigkeit 4.34 g eines farblosen Destillates, in dem 1.62 g HBr = 37.35% und 0.3565 g HCOOH = 8.22% enthalten waren. Diese Anreicherung an Bromwasserstoff erklärt sich durch die Zersetzung der Ameisensäure in Kohlenoxyd in einwandfreier Weise. Bromoform war nicht vorhanden.

3. Ameisensäure und Jodwasserstoff.

Jodwasserstoff verhält sich gegen Ameisensäure ähnlich wie Bromwasserstoff. Die mit trockenem Jodwasserstoff gesättigte Ameisensäure wurde im Rohr eingeschmolzen und sowohl im Tageslicht, wie auch im Dunkeln aufbewahrt. Auch hier konnte ich schon nach kurzer Zeit an dem Aufsteigen der Gasblasen die eingetretene Reaktion beobachten. Nach fünftägigem Stehen erhielt ich aus 7 g gesättigter Säure 163 ccm Gas, das durch die Brennbarkeit und die Absorption in Kupferchlorür als Kohlenoxyd charakterisiert wurde. Diese offenbar auf Wasserentziehung beruhende Zersetzung der Ameisensäure ist bisher nur mit konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme erreicht worden.

Ich habe dieselbe Erscheinung auch mit Phosphorpentoxyd in wasserfreien Lösungsmitteln beobachten können.

Es war beabsichtigt, Ameisensäure in Chloroformlösung mit Phosphorpentoxyd zu erwärmen, um eventuell auf diesem Wege zu dem Anhydrid der Ameisensäure $\begin{matrix}HCO\\HCO\end{matrix}\!\!>\!O$ zu gelangen, da diese Methode sich in einigen Fällen schwieriger Anhydridbildung bewährt hatte. Aber schon in der Kälte begann unter starker Selbsterwärmung die Zersetzung der Ameisensäure, und es entwickelte sich stundenlang ein Gasstrom von Kohlenoxyd.

4. Ameisensäureester und Halogenwasserstoff.

Die Versuche über die Aufnahmefähigkeit der Ameisensäureester für Halogenwasserstoff habe ich mit frisch destillirtem Äthyl- und Amylester bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

Addierter Chlorwasserstoff:

	Aethylester	Amylester
bei + 17.5°	18.7%	12.7%
„ ± 0°	27.7 „	12.3 „
	26.0 „	15.2 „
	26.0 „	—
„ — 15°	31.8 „	22.1 „
	31.9 „	22.5 „
„ — 75°	66.7 „	52.7 „
	58.3 „	57.1 „
Berechnet für 1 Mol.	32.7% HCl	23.9% HCl
„ „ 1/2 „	19.6 „ „	13.5 „ „

Addierter Bromwasserstoff:

	Aethylester	Amylester
bei + 17.5°	34.7%	20.3%
	—	22.5 „
„ ± 0°	39.5 „	33.6 „
	44.5 „	40.9 „
„ — 15°	—	48.8 „
Berechnet für 1 Mol.	52% HBr	41% HBr
„ „ 1/2 „	35 „	26 „

Aus den Zahlen ist ersichtlich, daß die Addition von Halogenwasserstoff an Ameisensäureester in Abhängigkeit von der Temperatur steht. Bei Zimmertemperatur kommt der Gehalt an Halogenwasserstoff einer Verbindung $(HCOOR)_2HX$ in Kältemischung bezw. unter 0° der Zusammensetzung $H \cdot COOR \cdot HX$ nahe. Es bilden sich aber keine bestimmten, kristallisierbaren Additionsprodukte, sondern nur Lösungen.

5. Kohlendioxyd und Chlorwasserstoff.

Die Versuche waren zunächst darauf gerichtet, durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Kohlendioxyd bei Gegenwart von Alkohol zum Chlorkohlensäureester zu gelangen.

Ich trug zunächst festes Kohlendioxyd in absoluten Alkohol, der mit Chlorwasserstoff gesättigt war, ein und kühlte die Mischung auf zirka —75° ab. Nach etwa einstündigem Einwirken ließ ich die Temperatur allmählich ansteigen und verband das Gefäß mit einer Vorlage. Es verflüchtigte sich reichlich Kohlendioxyd und bei Zimmertemperatur blieb eine farblose Flüssigkeit zurück, die der

Destillation unterworfen wurde. Eine geringe, nicht faßbare Menge ging zwischen 18 bis 20° über, die Hauptmenge bei 79°; ein kleiner Rest destillierte bei 85°. Es hatte sich kein Chlorkohlensäureester gebildet. Auch durch langes Einleiten von Kohlendioxydgas in mit Chlorwasserstoff gesättigten und auf —75° gekühlten Alkohol erhielt ich das gleiche negative Resultat. Dann habe ich versucht, durch Einwirkung in der Siedehitze zum Ziele zu gelangen.

In einem Kolben mit dreifach durchbohrtem Korkstopfen leitete ich in siedenden Alkohol 18 Stunden lang trockenes Kohlendioxyd und trockenen Chlorwasserstoff unter Rückfluß ein. Die erhaltene Flüssigkeit wurde dann mit konzentriertem Ammoniak versetzt, um etwa gebildeten Ester in Urethan überzuführen. Das Gemisch wurde ausgeäthert und die Ätherlösung abgedampft. Ich erhielt nur einen ganz geringen Rückstand von Chlorammonium.

Sodann prüfte ich die Additionsfähigkeit von Kohlendioxyd für Chlorwasserstoff.

In der gleichen Weise wie bei den Versuchen mit Chloral habe ich über festes Kohlendioxyd unter Kühlung auf —76° trockenen Chlorwasserstoff geleitet. Vor das Einleitungsgefäß wurde zur Vorkühlung des Chlorwasserstoffs ein gleichfalls in Kohlensäure-Äthermischung gehaltenes Gefäß geschaltet.

Die feste Masse sintert zusammen; es entsteht ein Kristallbrei, der zuweilen ganz flüssig wird. Der Chlorwasserstoff verflüssigt sich dabei, indem sein Siedepunkt durch aufgelöstes Kohlendioxyd erhöht wird. Das erhaltene Produkt wurde in ein Gläschen mit Natronlauge geschüttet.

0.6108 g S verbrauchten 29.06 $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$

0.4030 g S „ 22.51 „ „

0.8920 g S „ 52.60 „ „

entsprechend: 17.1 % HCl

20.1 % „

20.1 % „

Um das Verhältnis von HCl zu CO_2 zu bestimmen, wurde, da bei dem Einschütten der Substanz in Natronlauge durch plötzliche Reaktion und Erwärmung Verluste an CO_2 entstanden, in folgender Weise gearbeitet: An das das Gemisch von Chlorwasserstoff und

Kohlendioxyd enthaltende Rohr wurden zwei Kaliapparate mit Kalilauge vorgelegt und die Substanz durch langsames Erwärmen auf Zimmertemperatur und Durchsaugen eines trockenen, kohlensäurefreien Luftstromes zur Verflüchtigung gebracht. Die Vorlage wurde nach bestimmter Zeit gewechselt, um das Verhältnis von CO_2 und HCl in einzelnen Teilen kennen zu lernen.

Teil 1, in den ersten acht Minuten waren durchgegangen:

0.4080 g HCl
0.5318 g CO_2 Verhältnis 43: 57

Teil 2, nach weiteren zehn Minuten waren durchgegangen:

0.0468 HCl
1.3303 CO_2 Verhältnis: 1.5: 98.5

Teil 3, der Rest:

0.0080 g HCl
0.3332 g CO_2 Verhältnis 1.2: 98.8

Für alle drei Teile zusammen berechnet sich das Verhältnis 17.3% HCl: 82.6% CO_2.

Bei einem zweiten Versuche wurden gefunden:

1. 0.1998 g HCl und 0.2089 CO_2 = 49: 51
2. 0.0503 g „ „ 0.3542 g „ = 12.4: 87.6

Bei einem dritten Versuche gingen im Ganzen über: 0.1080 g HCl und 0.4782 g CO_2 = 19: 81.

Zum Vergleich und zur Bestimmung des in den Gefäßen befindlichen Chlorwasserstoffs wurde trockner Chlorwasserstoff unter den gleichen Bedingungen über Glaswolle geleitet und dann wie oben bestimmt. Die Glaswolle enthielt: 0.1717 g HCl. Diese Zahl nähert sich den beim zweiten und dritten Versuch gefundenen Werten. Es ist also ersichtlich, daß Kohlendioxyd bei tiefen Temperaturen keine wesentliche Menge Chlorwasserstoff aufnimmt. Beim ersten Versuch hatte sich Chlorwasserstoff verflüssigt und daraus erklären sich die anfänglich erhaltenen höheren Werte.

6. Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff.

Die Versuche wurden in verschiedener Weise angestellt: Durch Zusammenleiten der trockenen Gase bei 0°, durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in flüssiges Schwefeldioxyd bei —15° und durch Zusammenleiten der Gase bei Gegenwart von Campher als Kondensationsmittel.

In den ersten beiden Fällen war keine Reaktion zu beobachten. Bei Gegenwart von Campher verflüssigten sich beide Gase in Kältemischung. Durch langsames Erwärmen auf Zimmertemperatur verflüchtigten sich die Gase wieder; ein flüssiges Produkt konnte nicht abgeschieden werden.

III. Einwirkung von Dimethylhydroresorcin auf Aldehyde.

1. Akrolein und Dimethylhydroresorcin.

Die Versuche wurden sowohl mit frischem, selbstdargestellten Akrolein wie auch mit einem von Kahlbaum bezogenen Präparat ausgeführt.

Zur Darstellung des Akroleins verfuhr ich unter Berücksichtigung der von Lockemann und Liesche[24]) gewonnenen Erfahrungen nach dem alten Redtenbacherschen Verfahren der Akroleingewinnung aus Glycerin und Kaliumdisulfat. Bei der Destillation wurde ein zwischen 45 bis 50° übergehender Vorlauf, das Hauptdestillat zwischen 51 bis 53° und ein Nachlauf bei 54 bis 56° gesondert aufgefangen. Von den erhaltenen Flüssigkeiten wurden molekulare Mengen mit der gesättigten, wässrigen Lösung von Dimethylhydroresorcin ohne Verzug gemischt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Schon nach wenigen Minuten trübte sich die klare Lösung unter Abscheidung eines kristallinen Niederschlages, aber erst nach mehreren Tagen war die Abscheidung vollkommen, d. h. die überstehende Flüssigkeit klar.

Von dem Hauptdestillat waren 3.2 g Akrolein und 16 g Dimethylhydroresorcin, in 4 l Wasser gelöst, verwendet. Nach 48 Stunden wurde von dem entstandenen Niederschlag abgesaugt und der Niederschlag auf Ton getrocknet; erhalten 13 g. Nach weiteren 48 Stunden hatten sich aus der Flüssigkeit 3 g einer zweiten Fällung abgeschieden. Beim Umkristallisieren aus Alkohol und Wasser

[24]) Loc. cit.

traten große Verluste ein, da die Substanz aus den Mutterlaugen nicht kristallinisch zu erhalten war. Die Mutterlaugen wurden in viel Wasser gegossen, und der entstandene Niederschlag zur Anhydriddarstellung verwendet. Aus Alkohol und Wasser kristallisiert erschien die Substanz in regelmäßigen prismatischen Kristallen und schmolz unter Erweichen von 178° ab bei 183°.

Das Kondensationsprodukt des Vorlaufs der Akroleindestillation schmolz nach dem Umkristallisieren bei 182 bis 183°, das des Nachlaufs bei 181°; aus den Mutterlaugen wurden Kristallisationen mit unscharfem Schmelzpunkt (177 bis 183°) erhalten.

Wurde die Darstellung des Kondensationsproduktes in der Wärme, im Wasserbad von zirka 80°, vorgenommen, so ging die Abscheidung des Niederschlages schnell vonstatten und war nach zirka 6 Stunden vollkommen. Das Produkt zeigte jedoch nach dem Umkristallisieren einen etwas höheren Schmelzpunkt: 188°. Alle Produkte zeigten gegen Lösungsmittel das gleiche Verhalten. Außer in Wasser war die Verbindung in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich. Von Soda wird sie schon in der Kälte leicht aufgenommen und läßt sich aus dieser Lösung durch Neutralisation mit Säure wieder abscheiden. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid intensive Färbung.

0.1934 g S gaben 0.5023 g CO_2 und 0.1365 g H_2O
0.1958 g S „ 0.5104 g „ „ 0.1414 g „
0.1214 g S „ 0.3174 g „ „ 0.0919 g „

Gefunden: C 70.82%; 71.09%; 71.32%
H 7.86%; 7.75%; 8.41%.

Berechnet für $C_{19}H_{26}O_4$: C 71.69%
H 8.18%.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach Beckmann mit folgendem Resultat ausgeführt:

0.1740 g S gelöst in 18.40 Benzol gaben eine Erniedr. von 0.148°
0.2730 g S „ „ 17.01 „ „ „ „ „ 0.249°.

Konstante für Benzol 50.

Gefunden M = 320,322. Berechnet für: $C_{19}H_{26}O_4$ = 318.

Die Versuche wurden nunmehr mit einem Kahlbaumschen Akrolein, das in 33%iger alkoholischer Lösung frisch bezogen wurde, wiederholt. Die mit Dimethylhydroresorcin vereinigte Lösung ließ

in der gleichen Weise, wie das eigene Präparat zunächst eine Trübung dann einen voluminösen, kristallinen Niederschlag entstehen, der nach zwei Tagen abgesaugt und auf Ton getrocknet wurde. Nach dem Umkristallisieren aus wässrigem Alkohol schmolz der Körper bei 188°; er zeigte in allen Beziehungen das gleiche Verhalten, wie die aus selbst dargestelltem Akrolein erhaltene Verbindung. Aus dem Filtrat der ersten Abscheidung wurde nach fünftägigem Stehen eine zweite erhalten, die nach dem Absaugen und Trocknen auf Ton den Schmelzpunkt 122° zeigte. Aus wässrigem Alkohol kristallisiert entstanden feine Nadeln; der Schmelzpunkt blieb konstant. Der Körper war in Soda löslich und gab mit Eisenchlorid Färbung. Aus den Filtraten der aus selbst dargestelltem Akrolein erhaltenen Verbindung konnte der gleiche Körper nicht erhalten werden. Nach welchem Verfahren das von Kahlbaum bezogene Akroleinpräparat dargestellt war, ließ sich nicht ermitteln; die Konstitution der daraus erhaltenen späteren Abscheidung konnte wegen zu geringer Menge nicht ermittelt werden.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

0.1721 g S gaben 0.4315 g CO_2 und 0.1224 g H_2O
0.1745 g S „ 0.4380 g „ „ 0.1227 g „

entsprechend C 68.39% H 7.90%
68.47% 7.85%.

Anhydrid der Akrolein-Dimethylhydroresorcinverbindung.

Die Säureverbindung des Kondensationsproduktes von Akrolein und Dimethylhydroresorcin wurde mit der 20fachen Menge Eisessig sechs Stunden unter Rückfluß im Wasserbade erhitzt, und die erhaltene gelbbraune Lösung in viel Wasser gegossen. Nach dem Absättigen der Essigsäure mit Soda bis zur alkalischen Reaktion bildete sich sofort eine stark milchige Emulsion, die sich allmählich zu einer zähen, braunen Masse zusammenballte. Das Produkt wurde mit Wasser gewaschen, mit warmem Alkohol aufgenommen und zur Kristallisation hingestellt. Es schieden sich gut ausgebildete Kristalle, beiderseitig zugespitzte Prismen, nur in geringer Menge aus; die Hauptmenge mußte durch vorsichtiges Ausspritzen der alkoholischen Lösung mit Wasser mikrokristallin gefällt werden. Der Schmelz-

punkt liegt zwischen 162 bis 163°, also niedriger wie der der Säureverbindung. In Soda ist das Anhydrid unlöslich; mit Eisenchlorid gibt es keine Färbung. Zu dem gleichen Produkt gelangt man, wenn man Akrolein, Dimethylhydroresorcin und Eisessig im Wasserbade erhitzt oder die wässrigen Lösungen der Komponenten mit einem Zusatz von Mineralsäure bei Zimmertemperatur stehen läßt. 0.56 g Akrolein und 2.5 g Dimethylhydroresorcin wurden in 600 ccm Wasser gelöst und mit 25 ccm rauchender Salzsäure versetzt. Es bildet sich nur sehr langsam eine kristalline, weiße Abscheidung, die nach zehntägigem Stehen abgesaugt und auf Ton getrocknet wurde. Ausbeute = 1 g. Schmelzpunkt und Verhalten dieses Produktes waren die gleichen wie die des oben beschriebenen Anhydrids.

Bei der Elementaranalyse konnten mit der Theorie übereinstimmende Zahlen nicht erhalten werden, vermutlich wegen des schlechten Kristallisationsvermögens der Substanz.

0.1604 g S gaben 0.4356 g CO_2 und 0.1126 g H_2O
0.1675 g S „ 0.4569 g „ „ 0.1130 g „

Gefunden: C 74.06 % H 7.79 %
74.40 % 7.52 %

Berechnet für $C_{19}H_{24}O_3$:
C 76.00 %
H 8.00 %.

Bei der Molekulargewichtsbestimmung wurde gefunden:

0.2440 g S in 18.11 g Benzol verursachten eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.214°.

Konstante für Benzol: 50.
Gefunden M = 315 Berechnet M = 300

Alkoholverbindung des Akroleins und Dimethylhydroresorcins.

Das bei der Akroleindarstellung genau bei 51 bis 53° fraktionierte Hauptdestillat wurde zur Aufbewahrung sofort mit absolutem Alkohol im Verhältnis 1 : 3 gemischt. Die farblose Lösung veränderte sich auch bei längerem Aufbewahren äußerlich nicht. Als aber nach etwa vier Wochen die Darstellung des Kondensationsproduktes

von Akrolein und Dimethylhydroresorcin wiederholt werden sollte, zeigte sich, daß unter sonst gleichen äußeren Bedingungen und Erscheinungen ein Kondensationsprodukt entstand, dessen Schmelzpunkt bei weitem tiefer lag; zwischen 60 bis 70°. Dasselbe Verhalten zeigte eine vor längerer Zeit von Kahlbaum bezogene alkoholische Lösung des Akroleins.

Zunächst versuchte ich durch fraktionierte Fällung eine Verbindung mit konstantem Schmelzpunkt zu erhalten. Von der sehr bald auftretenden Fällung wurde nach je 24 Stunden abgesaugt und die kristalline Abscheidung auf Ton getrocknet. Die Schmelzpunkte der einzelnen Fraktionen waren die folgenden;

Abscheidung nach 1 × 24 Stunden Schmp. 74 bis 75°
„ „ 2 × 24 „ „ 67 bis 68°
(unter Sintern von 60° ab)
„ „ 3 × 24 „ Schmp. 58 bis 59°.

Die Analyse der einzelnen Fraktionen gab folgende Werte:

I. Fraktion:

0.1415 g S gaben 0.3622 g CO_2 und 0.1147 g H_2O
entsprechend C 69.81 % H 9.01 %.

II. Fraktion:

0.1400 g S gaben 0.3573 g CO_2 und 0.1070 g H_2O
entsprechend C 69.61 % H 8.48 %.

Wurde die Abscheidung des Kondensationsproduktes von Dimethylhydroresorcin und alkoholischem Akrolein in der Wärme, durch längeres Digerieren auf dem Wasserbad bei zirka 50°, vorgenommen, so ging sie schnell von statten und der entstehende Niederschlag war deutlich kristallin. Auf Ton getrocknet schmolz dieses Produkt unscharf bei 69°. Aus der alkoholischen Lösung konnten durch langsames Abdunsten des Alkohols in der Kälte prismatische Kristalle erhalten werden. Der Schmelzpunkt der Verbindung war bei 70° konstant.

0.2234 g S gaben 0.5653 g CO_2 und 0.1682 g H_2O
0.1935 g S „ 0.4880 g „ „ 0.1510 g „
0.2007 g S „ 0.5110 g „ „ 0.1537 g „
0.2562 g S „ 0.6606 g „ „ 0.2046 g „

entsprechend: C 69.00 % H 8.37 %
68.77 % H 8.68 %
69.44 % H 8.51 %
70.33 % H 8.86 %

Für eine Verbindung aus einem Molekul Akrolein, zwei Molekulen Dimethylhydroresorcin und einem Molekul Alkohol unter Austritt eines Molekuls Wasser, die der Dimethylhydroresorcinverbindung des β-Aethoxypropionaldehyds entsprechen würde, berechnet sich: $C_{21}H_{32}O_5$

C 69.23 %
H 8.79 %

Alle Produkte zeigten das gleiche Verhalten gegen Lösungsmittel. Sie waren löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther, Chlororoform; von Sodalösung wurden sie leicht schon in der Kälte aufgenommen und ließen sich durch Neutralisation mit Säuren wieder abscheiden. Eisenchlorid rief in der alkoholischen Lösung intensive Braunfärbung hervor.

Anhydrid der Alkoholverbindung von Akrolein und Dimethylhydroresorcin.

Das aus der alkoholischen Lösung des Akroleins mit Dimethylhydroresorcin erhaltene Kondensationsprodukt wurde längere Zeit im Toluolbad auf 50 bis 60° erhitzt. Die Masse schmolz zunächst zu einem farblosen, klaren Sirup, der in Soda löslich blieb und mit Eisenchlorid Färbung gab. Nach 20stündigem Erhitzen wurde die geschmolzene Masse wieder fest und kristallin. Sie gab jetzt keine Eisenchloridfärbung mehr und war in Soda unlöslich. Nach 27stündigem Erhitzen blieb das Gewicht konstant, nachdem es bis dahin abgenommen hatte:

0.4218 g S verloren 0.0185 g H_2O
entsprechend 4.38 %.

Der Wasserverlust beim Übergang der Säureverbindung $C_{21}H_{32}O_5$ in das Anhydrid $C_{21}H_{30}O_4$ berechnet sich zu 4.95 %.

Die erhaltene Kristallmasse schmolz bei 82° nach dem Umkristallisieren aus Weingeist bei 93 bis 94°. Die Verbindung bildet feine, prismatische Nadeln, die in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich sind.

Zwar ergab die Elementaranalyse Werte, welche mit den auf das Anhydrid der Aethoxypropionaldehydverbindung berechneten nicht übereinstimmten, doch ergab die Molekulargewichtsbestimmung wie auch die Aethoxylbestimmung gut stimmende Zahlen.

0.1542 g S gaben 0.3917 g CO_2 und 0.1058 g H_2O
0.1735 g S „ 0.4435 g „ „ 0.1237 g „

Gefunden: C 69.28 % H 7.6 % Berechnet für $C_{21}H_{30}O_4$
C 69.74 % H 7.9 % C 72.83 % H 8.67 %.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktsmethode ergab:

0.1904 g S in 15.33 g Benzol gelöst verursachten eine Erniedrigung von 0.190°
0.1904 g S in 24.10 g Benzol gelöst verursachten eine Erniedrigung von 0.118°.

Gefunden M = 333;341 Berechnet M = 346.

Die Aethoxylbestimmung nach der Zeiselschen Methode ergab:

0.3707 g S gaben 0.2368 g AgJ
0.4833 g S „ 0.3092 g „

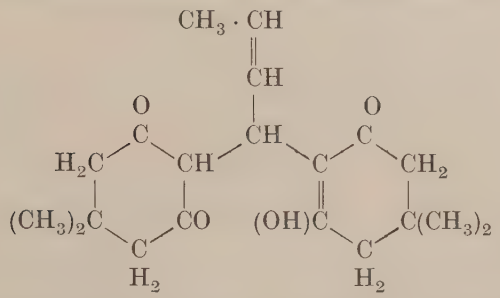
Gefunden OC_2H_5 12.30 %[25]) Berechnet für $C_{21}H_{30}O_4$
12.29 % 12.64 %.

Bei den Versuchen der Anhydrisierung des niedrig schmelzenden Kondensationsproduktes von alkoholischem Akrolein und Dimethylhydroresorcin nach den oben angegebenen Methoden gelangte ich stets zu einem dem Anhydrid der hochschmelzenden Verbindung von Akrolein und Dimethylhydroresorcin analogen Produkt vom Schmelzpunkt 163°; nur in einem Falle konnte beim Umkristallisieren des rohen Fällungsproduktes eine geringe Menge einer in langen Nadeln kristallisierenden Substanz vom Schmelzpunkt 93° mit Anhydrideigenschaften erhalten werden, welche beim Umkristallisieren als erste Fraktion sich abschied.

---

[25]) Durch Vorversuche habe ich festgestellt, daß Dimethylhydroresorcin selbst unter den gleichen Bedingungen und in den gleichen Apparaten kein Alkyl abspaltet; ebenso verhielt sich die hochschmelzende wahre Akroleindimethylhydroresorcinverbindung aus frisch dargestelltem Akrolein.

2. Crotonaldehyd und Dimethylhydroresorcin.



1.5 g des frisch destillierten, bei 104 bis 105° siedenden Aldehyds wurden mit 1.5 l gesättigter Dimethylhydroresorcinlösung[26]) gemischt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es trat sehr schnell eine kristalline Abscheidung auf, aber erst nach drei Tagen war die überstehende Flüssigkeit klar. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 7.5 g. Die Verbindung schmilzt zunächst bei 175°; aus Weingeist kristallisiert sie in länglichen Prismen und schmilzt dann bei 183°. Sie ist in allen üblichen Lösungsmitteln löslich. Gegen Soda zeigt sie das gleiche Verhalten, wie die Akroleinverbindung. Mit Eisenchlorid gibt sie kaum eine Färbung. Die Analyse der im Exsiccator getrockneten Substanz gab folgende Werte:

0.1932 g S gaben 0.5122 g CO_2 und 0.1565 g H_2O

Gefunden:		Berechnet für $C_{20}H_{28}O_4$:
C	72.29 %	C 72.30 %
H	9.01 %	H 8.44 %

Anhydrid der Crotonaldehydverbindung.

Zur Darstellung des Anhydrids wurden Crotonaldehyd und Dimethylhydroresorcin im molekularen Verhältnis 1:2 mit dem 7 bis 8fachen Gewicht Eisessig fünf Stunden lang im Wasserbad erhitzt. Die Lösung gibt beim Eingießen in viel Wasser eine starke Trübung und nicht bedeutende Abscheidung eines flockigen Niederschlages. Nach dem Umkristallisieren aus Weingeist konnten in geringer Ausbeute gut kristallisierend dicke Nadeln und Prismen erhalten werden; Schmelzpunkt 167°. Die Substanz erweicht von 163° ab. Von Sodalösung wurde die Verbindung nicht aufge-

[26]) Die kalt gesättigte Lösung von Dimethylhydroresorcin enthält in 100 ccm 0.4 g.

nommen; die alkoholische Lösung zeigte keine Eisenchloridfärbung. Löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

0.1925 g S gaben 0.5392 g CO_2 und 0.1489 g H_2O

Gefunden:		Berechnet für $C_{20}H_{26}O_3$:
C	76.40 %	C 76.43 %
H	8.57 %	H 8.28.

3. Monochloracetaldehyd und Dimethylhydroresorcin.

Das Kondensationsprodukt von Monochloracetaldehyd und Dimethylhydroresorcin ist bereits von Volkholz[27]) dargestellt worden, der gefunden hatte, daß bei der Kondensation außer einem Molekul Wasser ein Molekul Chlorwasserstoff austritt. Zur Nachprüfung dieser Erscheinung wurde die Verbindung nochmals dargestellt. Polymerisierter Monochloracetaldehyd wurde im Luftbad bei 200° destilliert. Der erhaltene Aldehyd siedete bei 85°. Zu einer kaltgesättigten Lösung von Dimethylhydroresorcin wurde der Aldehyd im molekularen Verhältnis 2: 1 zugegeben und die Lösung sich selbst überlassen. Von der sehr bald auftretenden kristallinen Abscheidung wurde nach drei Tagen abgesaugt und die Substanz aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Sie bildete glänzende Plättchen, die unter Gelbfärbung von 212° ab scharf bei 217° schmolzen. Volkholz hatte den Schmelzpunkt bei 220 bis 222° ermittelt. Die Verbindung ist kalt nur schwer in Soda löslich, leicht bei Wasserbadtemperatur. Mit Eisenchlorid färbt sich die alkoholische Lösung braun. Von den gebräuchlichen Lösungsmitteln wird die Substanz leicht aufgenommen.

Die Abwesenheit von Chlor konnte dadurch bestätigt werden, daß weder mit der Kupferoxydperle, noch durch Behandlung der Substanz mit Natriumhydroxyd Chlor nachzuweisen war.

4. Glyoxal und Dimethylhydroresorcin.

Die wässrige Lösung des Aldehyds wurde mit einer gesättigten Lösung von Dimethylhydroresorcin in einem dem molekularen Verhältnis 1: 4 entsprechenden Überschuß gemischt. Es trat zwar sehr bald eine Trübung der klaren Flüssigkeit ein, doch währte es einige Tage, bis ein deutlicher Niederschlag sich abgeschieden hatte. Nach dem Abfiltrieren vom Niederschlag trübte sich die Flüssigkeit

[27]) Loc. cit.

immer von neuem, bis nach 14tägigem Stehen ein klares Filtrat erhalten wurde. Durch Umkristallisieren aus Weingeist wurden feine Kristallnadeln in büschelförmiger Anordnung erhalten; die Verbindung schmizt bei 175°. In Soda ist sie löslich, mit Eisenchlorid zeigt sie intensive violettrote Färbung. Von Alkohol, Äther wird sie leicht aufgenommen. Benzol löst in der Kälte kaum etwas von der Substanz, in der Wärme wenig.

Dieselbe Verbindung wurde auch erhalten, wenn ich die wässrige Lösung der Glyoxalbisulfitverbindung auf Dimethylhydroresorcin einwirken ließ; doch bildete sich die Abscheidung des Kondensationsproduktes noch schwieriger, fiel aber deutlich kristallinisch aus.

Bei der Elementaranalyse der Substanz erhielt ich folgende Werte:

0.1629 g S gaben 0.3982 g CO_2 und 0.1160 g H_2O
0.1816 g S „ 0.4458 g „ „ 0.1276 g „
0.1541 g S „ 0.3773 g „ „ 0.1077 g „

Gefunden: C 66.66 % H 7.91 %
C 66.94 % H 7.81 %
C 66.77 % H 7.77 %

Für eine Verbindung von einem Molekul Glyoxal und zwei Molekulen Dimethylhydroresorcin unter Austritt eines Molekuls Wasser berechnet sich:

$C_{18}H_{24}O_5$ C 67.50 %
H 7.50 %.

Zur Molekulargewichtsbestimmung verwendete ich wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz in Benzol Naphthalin als Lösungsmittel und erhielt folgende Zahlen:

0.3429 g S verursachten eine Erniedrigung des Gefrierpunktes von 0.348°.

Konstante für Naphthalin = 69.

Gefunden M = 320 Berechnet für $C_{18}H_{24}O_5$ M = 320.

Das Glyoxal hat also nicht die Fähigkeit, sich entsprechend dem Gehalt von zwei Carbonylen mit vier Molekülen Dimethylhydroresorcin zu kondensieren, sondern es tritt nur ein Carbonyl in Reaktion.

Das Anhydrid konnte nur in sehr geringer Ausbeute durch Behandlung der Glyoxalverbindung mit Eisessig gewonnen werden.

Es bildet sich durch Umkristallisieren des Rohproduktes aus Weingeist in undeutlichen Kristallen, die in Soda unlöslich sind und die intensive Violett-Rotfärbung der Säureverbindung nicht geben. Der Schmelzpunkt liegt scharf bei 220°.

5. Ameisensäure und Dimethylhydroresorcin.

Wie bei den Additionsversuchen mit Halogenwasserstoff wurde die Ameisensäure auch hinsichtlich ihres Verhaltens zu Dimethylhydroresorcin mit den Aldehyden in Parallele gestellt. Zunächst habe ich Ameisensäure und Dimethylhydroresorcin im molekularen Verhältnis 1 : 2 bei Zimmertemperatur, wie auch im siedenden Wasserbad in wässrigen Lösungen der Einwirkung überlassen; eine Reaktion wurde nicht beobachtet. Auch ein Zusatz von geringen Mengen Salzsäure als Kondensationsmittel änderte das Ergebnis nicht. Dann wurde wasserfreie Ameisensäure und Dimethylhydroresorcin sechs Stunden im geschlossenen Bombenrohr auf 100° erhitzt. Das Gemisch hatte sich zu einer rötlichen Lösung verflüssigt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich kein wesentlicher Druck. Die Lösung wurde in viel Wasser gegossen, worauf sich sofort eine gelbe harzartige Masse abschied. Diese wurde von Sodalösung selbst beim Erwärmen nur langsam aufgenommen und aus der filtrierten Lösung auf Zusatz von Salzsäure als gelber, flockiger Niederschlag wieder abgeschieden. Aus Weingeist umkristallisiert erschien die Substanz in feinen, büschelförmig angeordneten Nädelchen und schmolz bei 218°. Nach nochmaligem Lösen in Soda, Wiederausfällen mit Säure und Umkristallisieren aus Weingeist wurde der Schmp. bei 220° konstant. Der gleiche Versuch wurde in der folgenden Weise wiederholt: 14 g Dimethylhydroresorcin und 3.5 g Ameisensäure wurden in einem geschlossenen Rohr sechs Stunden im Wasserbad erhitzt. Es trat sehr bald Verflüssigung des Gemisches unter Rotfärbung ein. Beim Eingießen der Flüssigkeit in Wasser schied sich ein gelbes, auf dem Boden des Gefäßes sich festsetzendes Öl ab, das allmählich zu einem zähen Harz erstarrte; erhalten 14 g. Die erstarrte Masse wurde mit Soda verrieben und mit Wasser aufgenommen. Bis auf einen geringen Rückstand ging sehr langsam alles in Lösung. Mit Salzsäure konnte aus der sodaalkalischen Lösung nur ein geringer Teil als harzige Masse abgeschieden werden, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Weingeist nadelförmige Kristalle

bildete und bei 219° schmolz. Aus dem sauren Filtrat konnte durch Ausschütteln mit Äther und Abdunsten des Äthers noch eine weitere Menge des Reaktionsproduktes erhalten werden, das aus Weingeist kristallisiert den Schmp. 220° zeigte. Es war löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln; die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid Färbung. In Soda löst sich die Substanz nur schwer, wenn man aber die alkoholische Lösung bis zur bleibenden Trübung mit Wasser versetzt, und dann Sodalösung zufügt, so entsteht sofort klare Lösung.

Bei der Elementaranalyse wurde ermittelt:

0.1759 g S gaben 0.4717 g CO_2 und 0.1316 g H_2O
0.1731 g S „ 0.4650 g „ —
0.1996 g S „ 0.5350 g „ „ 0.1468 g „

entsprechend: C 73.13 % H 8.30 %
73.28 % H —
73.10 % H 8.17 %

Für eine Verbindung von Ameisensäure und Dimethylhydroresorcin im molekularen Verhältnis 1 : 3 unter Austritt von 2 Molekulen Wasser würde sich berechnen: $C_{25}H_{32}O_5$

C = 72.81 %
H = 7.77 %
M = 412

Das Molekulargewicht der erhaltenen Verbindung wurde in Benzollösung bestimmt:

0.2362 g S in 12.33 Benzol verursachten eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.247°.
0.2362 g S in 21.13 Benzol verursachten eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.151°.

Gefunden: 404, 385.

Die Versuche wurden weiterhin in der Weise abgeändert, daß das Dimethylhydroresorcin mit einem Überschuß von Ameisensäure in der gleichen Weise wie zuvor behandelt wurde. Das Reaktionsprodukt aus 10 g wasserfreier Ameisensäure wurde in Wasser gegeben und die eingetretene Abscheidung mit Soda behandelt. Es löste sich auch bei längerem Erwärmen nur ein Teil der Substanz und aus der sodaalkalischen Lösung schieden sich auf Zusatz von Salzsäure

3.3 g einer gelben, amorphen Masse aus, die aus Weingeist umkristallisiert feine Nadeln bildete und bei 211° schmolz. Durch mehrfaches Umkristallisieren wurden die Kristalle soweit gereinigt, daß der Schmp. 216° konstant gefunden wurde; von 206° ab tritt Gelb- bis Rotfärbung auf.

Der in Soda unlösliche Rückstand des Reaktionsproduktes wurde aus Alkohol und Benzol umkristallisiert. Er erscheint in blaßgelben, feinen, verfilzten Nadeln und schmilzt unter Zersetzung unscharf bei 253°. Die Verbindung ist schwer in Weingeist, leicht in Benzol löslich. Mit Eisenchlorid gibt die alkoholische Lösung Dunkelfärbung. Erhalten wurden 1.5 g. Bei der Verbrennung der Substanz zeigte sich, daß ein weißer unverbrennlicher Rückstand, der mit Säure Kohlendioxyd entwickelte, zurückblieb. Es hatte sich durch Behandlung der Substanz mit Soda das Natriumsalz gebildet, denn durch Auswaschen mit verdünnter Salzsäure nahm das blaßgelbe Produkt wieder die rein weiße Farbe der in Soda löslichen Verbindung an und hatte nach dem Umkristallisieren den gleichen Schmp. 216°.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0.1844 g S	gaben	0.4774 g	CO_2	und	0.1177 g	H_2O
0.1931 g S	„	0.4976 g	„	„	0.1230 g	„
0.1900 g S	„	0.4875 g	„	„	0.1224 g	„

entsprechend: C 70.62% H 7.11%
70.28% H 7.10%
69.95% H 7.20%

Für eine Verbindung aus 1 Mol. Ameisensäure und 2 Mol. Dimethylhydroresorcin minus 1 Mol. Wasser berechnet sich: $C_{17}H_{22}O_4$ = C 70.34% H 7.59%.

Bei der Molekulargewichtsbestimmung wurde gefunden:

0.2081 g S verursachten eine Gefrierpunktserniedrigung von 24.68 g Benzol um 0.133°.

Gefunden: M = 323 Berechnet für $C_{17}H_{22}O_4$ = 290.

Durch Oxydation der sodaalkalischen Lösung mit Permanganat unter Eiswasserkühlung wurde nach dem Ansäuern der Flüssigkeit mit Salzsäure und Ausschütteln mit Äther ein Ätherrückstand erhalten, der bei 133° schmolz. Durch Umkristallisieren aus heißem

Wasser wurden prismatische Kristalle erhalten. Die Verbindung schmolz dann bei 137° und hatte die Eigenschaften einer Säure. Über den Schmelzpunkt erhitzt siedete die Verbindung bei 220°; das Destillat erstarrte bei Zimmertemperatur allmählich und zeigte den Schmp. 115° unscharf.

Versuche, Ameisensäureester mit Dimethylhydroresorcin zu kondensieren, blieben erfolglos, obwohl die Versuchsbedingungen nach allen Richtungen hin variiert wurden.

6. Salicylaldehyd und Dimethylhydroresorcin.

6.1 g Salicylaldehyd und 14 g Dimethylhydroresorcin wurden in absolutem Alkohol gelöst und bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Schon nach drei Tagen begann die Ausscheidung gut ausgebildeter Kristalle. Nach achttägigem Stehen wurde von der Kristallabscheidung abgegossen, die Kristallmasse schnell mit wenig verdünntem Alkohol gewaschen, abgesaugt und auf Ton gepreßt. Die rohe Substanz schmolz bei 199 bis 200° unter allmählicher Gelbfärbung von 190° ab. Nach dem Umkristallisieren aus warmem Alkohol war der Schmelzpunkt nicht verändert. Durch Verdünnen der von den Kristallen abgegossenen alkoholischen Lösung mit viel Wasser wurde eine weiße, milchige Flüssigkeit erhalten, aus der sich ein reichlicher Niederschlag von gelblichweißen Flocken absetzte. Auf dem Filter gesammelt und aus Alkohol umkristallisiert wurden Kristalle mit demselben Schmp. erhalten, wie zuvor. Auch aus konzentrierten wässrigen Lösungen von Dimethylhydroresorcin und Salicylaldehyd wurde derselbe Körper erhalten. Von Soda wurden die Produkte allmählich gelöst. Die Analysen zeigen, daß das Anhydrid entstanden ist.

0.2084 g S gaben 0.5748 g CO_2 und 0.1232 g H_2O
0.2052 g S „ 0.5630 g „ „ 0.1227 g „
0.2312 g S „ 0.6381 g „ „ 0.1472 g „
0.2152 g S „ 0.5924 g „ „ 0.1344 g „

entsprechend: C 75.21 % H 6.57 %
74.82 % H 6.63 %
75.26 % H 7.06 %
75.08 % H 6.93 %.

Berechnet für: Säure $C_{23}H_{28}O_5$: C 71.88 % H 7.29 %
Anhydrid $C_{23}H_{26}O_4$: C 75.41 % H 7.10 %.

Anhydrid der Salicylaldehydverbindung.

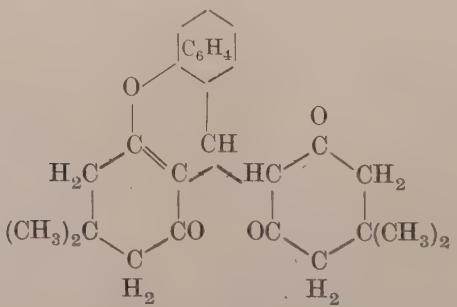
3 g Salicylaldehyd und 7 g Dimethylhydroresorcin wurden mit 25 ccm Eisessig sechs Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und die erhaltene dunkelgelbbraune Flüssigkeit in viel Wasser gegossen. Es trat sofort unter stark milchiger Trübung die Abscheidung einer zähen, gelben Masse auf. Die Flüssigkeit wurde mit Soda übersättigt und von dem Ungelösten abfiltriert. Der Rückstand wurde auf seine Löslichkeit in Soda geprüft, indem ein kleiner Teil in Alkohol gelöst und mit Wasser bis zur entstehenden Trübung versetzt wurde. Bei sofortigem Zusatz von Sodalösung wurde die Flüssigkeit klar; auf Zugabe von Säure trat wieder Trübung auf. Es erwies sich also auch der Rückstand als sodalöslich. Nach dem Umkristallisieren aus Weingeist schmolz die Verbindung zwischen 199 bis 200°. Aus den sodaalkalischen Filtraten entstanden auf Zusatz verdünnter Salzsäure voluminöse, weiße Niederschläge, die aus Alkohol in kleinen prismatischen Kristallen vom Schmp. 200 bis 201° erschienen.

Es resultiert also bei den Darstellungsmethoden der Säure wie des Anhydrids dasselbe Produkt, was auch die Analyse erwies.

0.1758 g S gaben 0.4859 g CO_2 und 0.1182 g H_2O
0.2304 g S „ 0.6406 g „ „ 0.1481 g „
0.2227 g S „ 0.6186 g „ „ 0.1432 g „

entsprechend: C 75.37% H 7.46%
75.84% 7.16%
75.71% 7.14%.

Berechnet für: $C_{23}H_{26}O_4$.



C = 75.41% H = 7.10%.

Es liegt hier der Fall vor, daß ein Anhydrid der Dimethylhydroresorcinverbindung mit Aldehyd sodalöslich ist.

7. Para-Oxybenzaldehyd und Dimethylhydroresorcin.

Der p-Oxybenzaldehyd verhält sich dem Dimethylhydroresorcin gegenüber wesentlich anders als der o-Oxybenzaldehyd. Hier konnte die normale Verbindung erhalten werden.

3.05 g p-Oxybenzaldehyd und 7.0 g Dimethylhydroresorcin wurden in konzentrierter alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur der Einwirkung überlassen. Nach dreiwöchentlichem Stehen war eine Abscheidung von Kristallen nicht zu beobachten. Die Flüssigkeit wurde daher in viel Wasser gegossen und aus dem trüben Gemisch eine gelblichweiße Abscheidung erhalten. Eine Probe dieses Reaktionsproduktes mit konzentrierter Sodalösung behandelt löste sich mit intensiv roter Färbung klar auf und schied sich auf Säurezusatz als gelber Niederschlag unter Verschwinden der roten Farbe wieder ab. Die konzentrierte alkoholische Lösung gab mit Eisenchlorid intensive Dunkelfärbung. Aus Alkohol kristallisierten gut ausgebildete Nadeln. Der Schmelzpunkt lag zwischen 183 bis 184°. In Äther war die Substanz nicht löslich, von Benzol wurde sie nur in geringer Menge aufgenommen.

Das Analysenresultat war folgendes:

0.1556 g S gaben 0.4127 g CO_2 und 0.1047 g H_2O
0.2156 g S „ 0.5715 g „ „ 0.1378 g „

Gefunden:		Berechnet für $C_{23}H_{28}O_5$
C 72.33	H 7.46	
72.30	7.10	C 71.88 % H 7.29 %

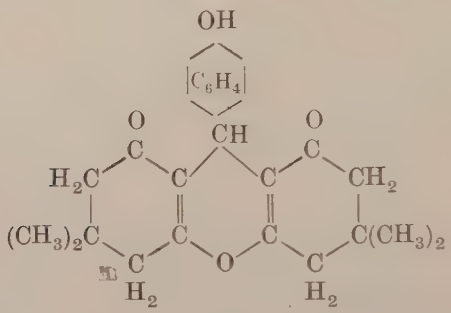
Anhydrid der p-Oxybenzaldehydverbindung.

3 g Aldehyd und 7 g Dimethylhydroresorcin wurden mit 25 ccm Eisessig sechs Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Verdünnen der Flüssigkeit mit viel Wasser entsteht neben einer gelblichen Trübung ein zitronengelbes, zähes Gerinnsel, das nach dem Übersättigen der Flüssigkeit mit Soda auf dem Filter gesammelt, getrocknet und mit Soda verrieben wurde. Beim Anrühren mit Wasser wurde die überstehende Flüssigkeit intensiv rot, die Hauptmasse des Niederschlages blieb ungelöst. Im Filtrat konnte auf Zusatz von Säure kein unlösliches Produkt abgeschieden werden, auch entstand in der Flüssigkeit auf Zusatz von Formaldehyd keine Hydroresorcin-

reaktion. Die alkoholische Lösung einer Probe des Rückstandes gab keine Eisenchloridfärbung; mit Wasser bis zur bestehenden Trübung versetzt blieb die Flüssigkeit auch nach dem Zugeben von Soda trübe und wurde erst durch Alkali klar. Aus heißem Weingeist kristallisierte die Verbindung in gelblichen, prismatischen Kristallen. Der Schmp. war nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 241 bis 242° konstant.

0.2334 g S gaben 0.6399 g CO_2 und 0.1423 g H_2O
0.2086 g S „ 0.5731 g „ „ 0.1364 g „

Gefunden: C 74.76% H 6.77%
74.92% 7.24%



Benzoylierung der Oxybenzalverbindungen des Dimethylhydroresorcins.

Die Anhydride der beiden Oxybenzalverbindungen des Dimethylhydroresorcins verhielten sich beim Benzoylieren und Acetylieren insofern verschieden, als das Anhydrid der Salicylaldehydverbindung diesen Reaktionen gegenüber sehr träge war, während bei dem Anhydrid der p-Oxybenzaldehydverbindung sowohl die Einführung der Benzoylgruppe, wie der Acetylgruppe glatt verlief.

Die benzoylierte p-Oxybenzaldehydverbindung erscheint nach dem Umkristallisieren aus Alkohol in langen, feinen Nadeln vom Schmp. 203°; die Acetylverbindung desselben Körpers bildet prismatische Nadeln; sie schmilzt bei 198°.

Die entsprechenden Salicylaldehydverbindungen lassen sich nur in geringer Menge abscheiden. Die Acetylverbindung bildet rhombische Prismen und schmilzt bei 180°.

Der Schmelzpunkt der Benzoylverbindung liegt zwischen 140 bis 141°. Bei der Analyse wurde gefunden:

C 75.97 % H 7.16 % Berechnet für $C_{30}H_{30}O_5$
76.19 % 7.20 % C 76.60 % H 6.40 %.

8. Anisaldehyd und Dimethylhydroresorcin.

Aus einer Mischung von 2 Molekülen Dimethylhydroresorcin in konzentrierter absolut alkoholischer Lösung und einem Molekül Anisaldehyd scheiden sich allmählich schön ausgebildete, prismatische Kristalle aus, während der Aldehydgeruch allmählich schwächer wird. Nach etwa dreiwöchentlichem Stehen wurde die überstehende Flüssigkeit von den Kristallen abgegossen und diese abgesaugt. Nach dem Umkristallisieren aus kochendem Weingeist schmilzt die Verbindung bei 138°. In Soda ist sie schwer löslich, ihre alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv dunkelbraun.

Aus der überstehenden Flüssigkeit konnte durch Eingießen in viel Wasser und Umkristallisieren des entstandenen Niederschlages die gleiche Verbindung erhalten werden.

Durch wiederholtes Umkristallisieren nahm die Substanz den Schmp. 240° an und war dann in Soda unlöslich und gab die Eisenchloridfärbung nicht mehr. Es hatte die Umwandlung in das Anhydrid stattgefunden, wie sich aus dem Schmp. der weiter unten beschriebenen Anhydridverbindung ergab.

Bei der Elementaranalyse wurde ermittelt:

0.2004 g S gaben 0.5350 g CO_2 und 0.1363 g H_2O
0.1925 g S „ 0.5082 g „ „ 0.1292 g „

Gefunden C 72.97 % H 7.63 %
72.01 % 7.51 %
Berechnet für $C_{24}H_{30}O_5$: C 72.36 % H 7.54 %.

Anhydrid der Anisaldehydverbindung.

1.36 g frisch destillierter Anisaldehyd und 2.80 g Dimethylhydroresorcin werden mit 20 ccm Eisessig sechs Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. In Wasser gegossen scheidet sich ein Reaktionsprodukt als voluminöser, gelber Niederschlag ab, der aus warmem Alkohol umkristallisiert rhombische Prismen

bildet und bei 240° schmilzt. In Soda ist die Verbindung unlöslich; die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Ausbeute 50 bis 65%.

Die Elementaranalyse ergab:

0.2076 g S gaben 0.5733 g CO_2 und 0.1422 g H_2O
0.1498 g S „ 0.4172 g „ „ 0.1002 g „

Gefunden: C 75.32% H 7.67%
75.89% 7.48%.

Berechnet für $C_{24}H_{28}O_4$: C 75.79% H 7.37%.

9. Dimethylamidobenzaldehyd und Dimethylhydroresorcin.

0.5 g Aldehyd und 0.93 g Dimethylhydroresorcin wurden in wässriger Lösung bei Zimmertemperatur der Einwirkung überlassen. Die Flüssigkeit nahm bald rosenrote Färbung an und an den Wandungen des Gefäßes schied sich kristallinisch ein gelbes Reaktionsprodukt ab. Ausbeute 0.75 g. Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Äther. Aus Benzol und wenig Alkohol kristallisiert sie in gelben Prismen; der Schmp. liegt bei 186°. Die Substanz schmizt unter Rotfärbung. Die analysenreine und exsikkatortrockene Substanz hatte folgende Zusammensetzung:

0.1960 g S gaben 0.5220 g CO_2 und 0.1385 g H_2O
0.3067 g S „ 9.8 ccm Stickgas bei 11° und 759 mm Druck.

Gefunden:		Berechnet für $C_{25}H_{33}O_4N$
C 72.63%		
H 7.86%		C 73.00%
N 3.81%		H 8.03%
		N 3.41%.

Die Verbindung ist in Soda mit rötlicher Farbe löslich und aus dieser Lösung durch Säure wieder ausfällbar. Eisenchlorid ruft in der alkoholischen Lösung dunkelbraune Färbung hervor. Versuche durch Behandeln der Substanz mit Eisessig bezw. durch Erhitzen der Komponenten in Eisessiglösung zum Anhydrid zu gelangen, führten zu keinem Resultat. Es wurden nur in einem Falle wenige gelbliche Kristalle vom Schmp. 163° erhalten.

10. Phtalid und Dimethylhydroresorcin.

Weder in wässriger Lösung, noch mit Eisessig liefert Phtalid mit Dimethylhydroresorcin ein Kondensationsprodukt. Beim Mischen der Eisessiglösung mit Wasser wurde nur eine schwache Trübung erhalten und durch Ausschütteln der Flüssigkeit mit Äther konnte in dem Ätherrückstand unverändertes Phtalid vom Schmp. 85° nachgewiesen werden.

11. Diacetyl und Dimethylhydroresorcin.

Die wässrigen Lösungen ließen bei wochenlangem Stehen bei Zimmertemperatur nur eine ganz winzige kristalline Abscheidung erkennen. Bei Wasserbadtemperatur war nach etwa sechs Stunden keine Reaktion eingetreten.

2 g Dimethylhydroresorcin und 0.8 g Diacetyl in 5 ccm Eisessig gelöst wurden mehrere Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und die klare Lösung in Wasser gegossen. Ohne Trübung zu erzeugen, schied sich eine weiche, gelbe Masse am Boden des Gefäßes ab; die bei längerem Stehen erhärtete. Sie löste sich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol und ließ sich gut aus verdünntem Weingeist umkristallisieren, aus dem sie sich in feinen, glänzenden Nadeln vom Schmp 108° abschied. In Soda ist die Verbindung kaum löslich. Mit Eisenchlorid zeigte sie keine Farbreaktion.

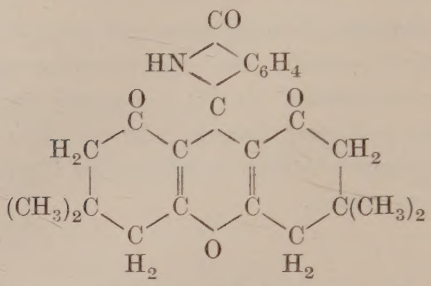
Die Analyse ergab:

0.1981 g S gaben 0.4907 g CO_2 und 0.1330 g H_2O
0.1949 g S „ 0.4837 g „ „ 0.1319 g „
0.1871 g S „ 0.4708 g „ „ 0.1330 g „

Gefunden: C 67.54% H 7.47%
67.67% H 7.49%
68.63% H 7.91%

Für eine Verbindung aus einem Molekul Diacetyl und zwei Molekulen Dimethylhydroresorcin minus ein Molekul Wasser, die normaler Weise nach der Darstellungsweise entstehen könnte, berechnet sich: $C_{20}H_{28}O_5$ C 68.96% H 8.04%.

12. Isatin und Dimethylhydroresorcin.



Aus Isatin und Dimethylhydroresorcin konnte direkt weder bei Zimmertemperatur noch im Wasserbad ein Reaktionsprodukt erzielt werden.

Erhitzt man die beiden Komponenten mit Eisessig, so resultiert eine dunkelbraune Lösung, die in Wasser gegossen eine rotbraune, flockige, amorphe Abscheidung hervorruft. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol werden fast farblose tafelförmige Kristalle erhalten, die zunächst noch einen Stich ins Rötliche behalten, der aber bei fortgesetztem Umkristallisieren verblaßt.

Die Verbindung schmilzt unter Gelb- bis Rotfärbung bei 283 bis 285°. Von den meisten Lösungsmitteln wird sie aufgenommen; in Benzol ist sie nahezu unlöslich. Aus den intensiv dunkelrot gefärbten Mutterlaugen konnte eine kristalline Abscheidung nicht erhalten werden.

Die Verbindung ist in Soda unlöslich; Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung keine Färbung. Sie zeigt also die Eigenschaften der Anhydride, was durch die Analyse auch bestätigt wurde:

0.1991 g S gaben 0.5377 g CO_2 und 0.1124 g H_2O
0.1972 g S „ 0.5319 g „ „ 0.1117 g „
0.2174 g S „ 8.8 ccm Stickgas bei 10.8° und 758.6 mm Druck.

Gefunden: C 73.65 % H 6.28 % N —%
73.55 % 6.29 % —
— — 3.4 %.

Berechnet für $C_{24}H_{25}O_4N$: C 73.65 %
H 6.39 %
N 3.58 %.

Die Molekulargewichtsbestimmung mit Naphthalin als Lösungsmittel ergab:

0.1718 g S verursachten eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.154° in 20.13 g Naphthalin.

Gefunden: M = 382 Berechnet M = 391.

Herrn Professor Vorländer (Halle), auf dessen Anregung die vorliegende Abhandlung ausgearbeitet und geschrieben wurde, auch an dieser Stelle für die wohlwollende Unterstützung und rege Anteilnahme meinen verbindlichsten Dank auszusprechen, darf ich nicht versäumen.

Lebenslauf.

Ich bin am 10. November 1874 zu Ortelsburg i. Ostpr. geboren. Evangelischer Konfession. Meine Schulbildung erhielt ich auf dem humanistischen Gymnasium des Kgl. Waisenhauses zu Königsberg i. Pr. Um mich dem pharmazeutischen Studium zu widmen, trat ich zunächst zu praktischer und theoretischer Vorbereitung in die Hofapotheke zu Camburg (Saale) ein, wo ich durch Herrn Apotheker Gottschalk unterwiesen wurde. Im Dezember 1895 bestand ich in Meiningen mein pharmazeutisches Vorexamen mit sehr gut. Drei folgende Jahre waren praktischer Tätigkeit als Apotheker gewidmet. Im W./S. 1898 bezog ich die Universität Berlin, zum Beginn meiner naturwissenschaftlichen Studien, die ich zunächst in Leipzig, dann in Greifswald und Halle fortsetzte. Im S./S. 1900 bestand ich in Leipzig mein pharmazeutisches Staatsexamen mit sehr gut. In Greifswald legte ich den anorganischen Teil, in Halle den organischen Teil des chemischen Verbandsexamens ab.

Vom September 1902 bis April 1905 war ich Assistent bei Herrn Geheimrat Prof. Dr. Kellner in der landwirtschaftlichen Versuchsstation zu Möckern; von April 1905 bis August 1906 Assistent bei Herrn Geheimrat Prof. Dr. Volhard im chemischen Institut der Universität Halle.

Während meiner Studienzeit hörte ich die Vorlesungen und besuchte die Praktika folgender Professoren: Berlin: Jahn, Kny, Liebermann, Schwendener. Leipzig: Beckmann, Boehm, Euler, A. Fischer, Luther, Pfeffer, Wiener, Wislicenus (†). Greifswald: Auvers, Semmler. Halle: Volhard, Vorländer.

Diesen meinen Lehrern den Ausdruck größter Dankbarkeit zu bezeugen, mag mir an dieser Stelle vergönnt sein.

Druck von Oskar Leiner in Leipzig. 9368